

SÉRIE D. I.

N° d'ordre : 48

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN-PIERRE FAUCHER
INGÉNIEUR E.S.C.I.L.

Contribution de la résonance paramagnétique électronique
à l'étude de quelques composés moléculaires semi-conducteurs

Soutenue le 20 juin 1969 devant la commission d'examen

M. SAUREL.....

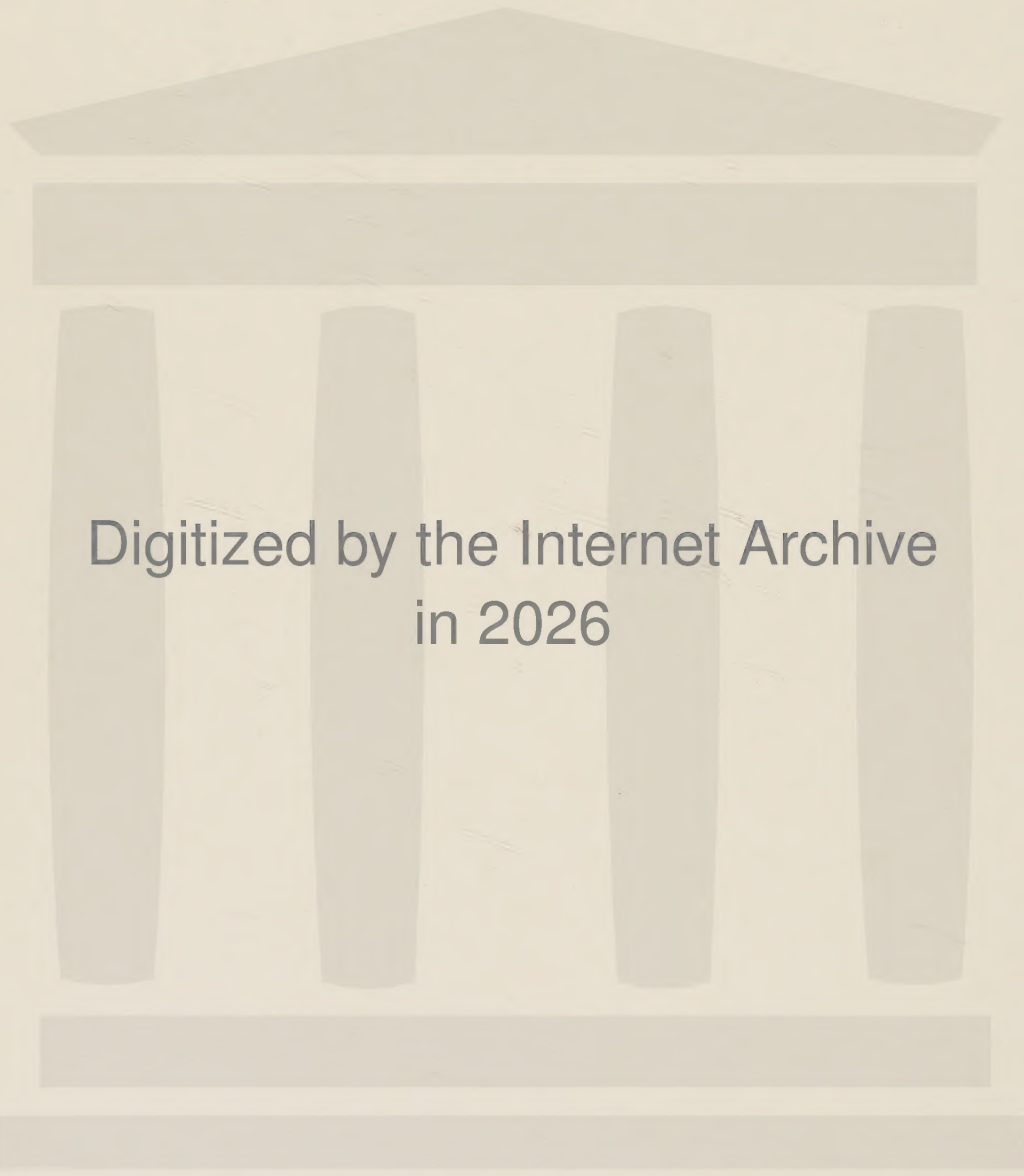
Président

M. KERGOMARD.....

M^{lle} BERTHET.....

M. SAUZADE.....

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548607_0019

SÉRIE D. I.

N° d'ordre : 48

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN-PIERRE FAUCHER

INGÉNIEUR E.S.C.I.L.

Contribution de la résonance paramagnétique électronique
à l'étude de quelques composés moléculaires semi-conducteurs

Soutenue le 20 juin 1969 devant la commission d'examen

M. SAUREL.....

Président

M. KERGOMARD.....

M^{lle} BERTHET.....

M. SAUZADE.....

} *Examineurs*



UNIVERSITE DE CLERMONT

Faculté des Sciences

Doyen : Monsieur SAUREL J.

1er Assesseur : Monsieur KOLHLMULLER R.

2ème Assesseur: Monsieur RAOULT G.

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis	Mathématiques
-------------------	---------------

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
M ^{le} DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique générale
M. DUFURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDURoux Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
M ^{me} BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLE G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (I.U.T.)
M. PRORIOl	Génie électrique (I.U.T.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques Pures
M. ROCHE Guy	Génie électrique (I.U.T.)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

M^{me} CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de la Faculté des Sciences, sous la direction de Mademoiselle BERTHET, Professeur.

Mademoiselle BERTHET m'a constamment guidé et encouragé au cours de ce travail et je la prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Doyen SAUREL. Dans le cadre d'une convention de recherche passée avec la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique, il m'a accueilli dans les laboratoires de la Faculté des Sciences et, malgré ses multiples charges, il me fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

Monsieur DUPLESSIS-KERCOMARD, Professeur et Monsieur SAUZADE, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique ont accepté de participer au Jury. Je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je remercie tous les chercheurs et techniciens du laboratoire dont l'aide amicale ne m'a jamais fait défaut et en particulier Messieurs ACKERMANN, ROBERT, IMBAUD avec lesquels j'ai travaillé en équipe.

Je remercie également Mesdames FAUCHER et GRAULIER qui ont eu la charge de la frappe et de la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Ière PARTIE : RAPPELS THEORIQUES</u>	2
<u>Chapitre I</u> : Le phénomène de transfert de charge.....	3
<u>Chapitre II</u> : Quelques aspects de la Résonance paramagnétique Electronique.....	5
1 - L'effet Zeeman.....	5
2 - Condition de résonance pour un électron libre....	5
3 - L'état triplet.....	6
4 - L'hamiltonien de spin.....	7
5 - Cas d'un monocristal : effet de l'orientation dans le champ directeur.....	12
a) Anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique g.....	13
b) La structure fine : décomposition anisotrope des niveaux d'énergie en champ nul.....	14
6 - L'hamiltonien de mouvement - Son influence sur le spectre de R.P.E.....	16
<u>Conclusion</u>	19
<u>IIème PARTIE : PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	20
<u>Chapitre I</u> : Préparation des composés moléculaires.....	21
1 - Préparation du TCNQ.....	21
2 - Préparation des divers composés du TCNQ.....	22
3 - Préparation du sel de potassium du chloranile..	24

<u>Chapitre II : Obtention de monocristaux - Données</u>	
cristallographiques.....	25
1 - Le sel de potassium du TCNQ.....	25
2 - Le sel de morpholinium du TCNQ.....	26
3 - Le sel de pyridinium du TCNQ.....	27
4 - Le sel de potassium du chloranile.....	28
<u>Conclusion.....</u>	29
 <u>IIIème PARTIE : ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE</u>	
<u>ELECTRONIQUE.....</u>	30
 <u>Chapitre I : L'appareillage.....</u>	31
 <u>Chapitre II : Etude des spectres de résonance paramagné-</u>	
<u>tique électronique.....</u>	33
1 - Etude à température ambiante des divers composés signaux de poudres et signaux de monocristaux...	33
2 - Anisotropie du facteur de décomposition spectros- copique g.....	34
3 - Variation de l'intensité du signal d'absorption en fonction de la température - mise en évidence de l'état triplet.....	36
4 - Etude de la forme du signal d'absorption : influence de l'orientation du monocristal dans le champ directeur - influence de la température	40
A - Cas d'un échange faible : le sel TCNQ- morpholinium.....	41
1) Variation de la séparation des raies avec l'orientation du cristal dans le champ magnétique.....	41
2) Variation de la largeur de raie avec l'orien- tation.....	43

3) Influence de la température sur la largeur de raie.....	45
4) Conclusion.....	47
B - Cas d'un échange fort : le sel TCNQ-potassium...	47
1) Variation de la largeur de raie avec l'orientation.....	47
2) Variation de la largeur de raie avec la température.....	49
3) Observation d'un dédoublement de la raie d'absorption à haute température.....	49
4) Conclusion.....	51
C - Cas du sel TCNQ-pyridinium.....	52
D - Cas du sel CHL-potassium.....	52
<u>CONCLUSION</u>	54

INTRODUCTION

Les composés moléculaires impliquant lors de leur formation un phénomène de transfert de charge, sont en général à la fois semi-conducteurs et paramagnétiques.

Il nous est donc apparu intéressant d'étudier leur paramagnétisme. Dans la mesure où nous avons pu obtenir divers composés sous forme de monocristaux, la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) s'est révélée dans ce domaine un puissant moyen d'investigation.

Nous avons pu en effet mettre en évidence de façon systématique de fortes anisotropies (facteur de décomposition spectroscopique, séparation des raies, largeur de raie) et l'exploitation des nombreux résultats obtenus a permis de déterminer la nature des entités responsables du paramagnétisme et celle des divers couplages existant entre ces entités.

Ce travail a été effectué sous contrat avec la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

PREMIERE PARTIE

RAPPELS THEORIQUES

LE PHENOMENE DE TRANSFERT DE CHARGE

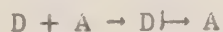
Le phénomène de transfert de charge, étudié théoriquement par Mulliken (1), (2) est une généralisation de la réaction : acide de Lewis + base de Lewis. Les complexes formés d'après ce processus résultent de l'interaction de molécules, ou d'ions, ou des deux espèces sans participation de liaison covalente lors de leur formation.

Il y a transfert d'un électron d'un composé : "donneur" sur l'autre : "accepteur". Ce transfert peut être partiel ou total, le dernier cas impliquant la transformation de la molécule neutre de l'accepteur en un radical-anion. Le degré de transfert dépend en particulier du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur.

Suivant les types des donneurs et accepteurs mis en présence, les composés moléculaires résultant du transfert de charge peuvent être classés en deux catégories principales :

1) - Le donneur et l'accepteur ne font intervenir dans le transfert que des électrons π .

La combinaison résultante est purement associative et se résume à la réaction générale :



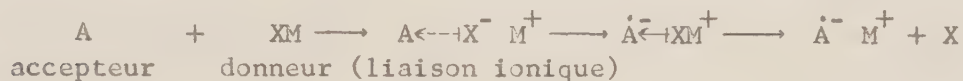
La formation du composé n'est alors pas conditionnée par des interactions autres que le transfert de charge. La cohésion du cristal est uniquement due à des forces de Van der Waals.

Le phénomène de transfert de charge est dit "inconditionnel". C'est le cas du complexe : "Chloranile-p-phénylènediamine" étudié par H. Robert (3).

2) - Le donneur fait intervenir dans le transfert des électrons autres que des électrons π : électrons de liaisons covalentes ou ioniques.

Dans ce cas le transfert de charge n'est qu'une étape intermédiaire dans le processus de formation du composé moléculaire.

Le phénomène est dissociatif, c'est à dire que, dans le cas d'un transfert total, il y a dissociation du donneur.



L'élément X est alors éliminé au cours de la précipitation du composé moléculaire : $A^- M^+$ qui peut cristalliser dans un réseau ionique où l'accepteur est stabilisé sous forme d'un anion-radical.

Dans la formation du composé final interviennent des interactions ioniques. Le phénomène de transfert de charge est alors dit : "conditionnel".

Nos études ont essentiellement porté sur quelques composés du deuxième type. L'accepteur est le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et le donneur est un iodure métallique ou un iodure d'ammonium substitué. Ces composés se présentent sous forme d'empilements d'ions-radicaux $TCNQ^{\cdot-}$ (tétracyanoquinodiméthane + électron accepté), les cations étant situés entre les colonnes ainsi formées.

L'électron transféré est en fait très délocalisé et fait partie d'un nuage d'électrons π étendu non seulement à l'ion $TCNQ^{\cdot-}$ mais à toute la colonne.

QUELQUES ASPECTS DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE1 - L'EFFET ZEEMAN :

Une particule tournant sur elle même autour d'un axe et se déplaçant simultanément sur une orbite possède un moment cinétique résultant $\vec{J}$ provenant en partie du moment cinétique orbital $\vec{L}$ et en partie du Spin de rotation $\vec{S}$. A chacun de ces moments cinétiques est associé un moment magnétique, celui des Spins étant double de celui des orbites.

Lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique continu $\vec{B}_0$, le système de particules peut occuper $(2J + 1)$ niveaux d'énergie :

$$M_j \text{ g } \beta \text{ B}_0$$

M_j étant le nombre quantique magnétique total.

g est un facteur numérique.

β est le magnéton de Bohr.

Les niveaux d'énergie sont également espacés de : $\Delta E = g \beta \text{ B}_0$.

Le champ magnétique a pour effet de lever la dégénérescence des niveaux d'énergie.

2 - CONDITION DE RESONANCE POUR UN ELECTRON LIBRE :

Dans le cas d'un électron libre $L = 0 \rightarrow J = S$ et $g = 2,0023$

Nous avons deux niveaux d'énergie correspondant à $M_j = \pm \frac{1}{2}$

La règle de sélection $\Delta M_j = \pm 1$ rend possible les transitions entre ces deux niveaux. Le phénomène de R.P.E. est obtenu en irradiant l'échantillon par un champ magnétique hyperfréquence $\vec{B}_1$, perpendiculaire à $\vec{B}_0$ et de fréquence ν satisfaisant à la relation :

$$h\nu = \Delta E$$

la condition de résonance est donc

$$h\nu = g \beta B_0$$

Chaque transition ΔM_s s'accompagne d'un saut d'un niveau d'énergie à l'autre par "basculement de Spin". Macroscopiquement le phénomène se traduit par une absorption d'énergie hyperfréquence à la fréquence de résonance.

3 - ETAT TRIPLET :

De la grande délocalisation des électrons le long des colonnes résulte la possibilité d'une corrélation multispins entre tous ces électrons.

Deux électrons de spin $\frac{1}{2}$ peuvent avoir leurs moments magnétiques fortement couplés et ainsi donner naissance à :

- une entité de spin 0 lorsque leurs moments magnétiques sont antiparallèles.
- une entité de spin 1 lorsque leurs moments magnétiques sont parallèles.

Des couplages donnant lieu à des entités de spin d'ordres supérieurs pourraient également se produire, mais une théorie élaborée (4) montre que seuls sont probables les états de spin 0 (état singulet) et de spin 1 (état triplet).

Le diagramme des niveaux d'énergie d'un tel système peut être représenté schématiquement par la figure (1) a et b.

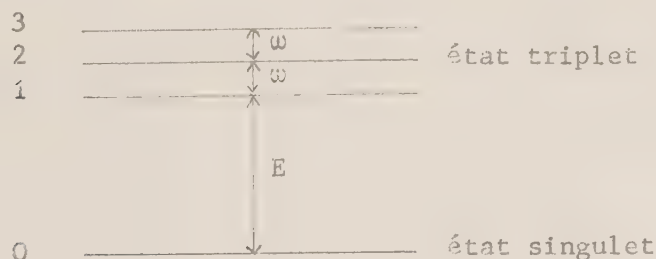


figure 1 (a)

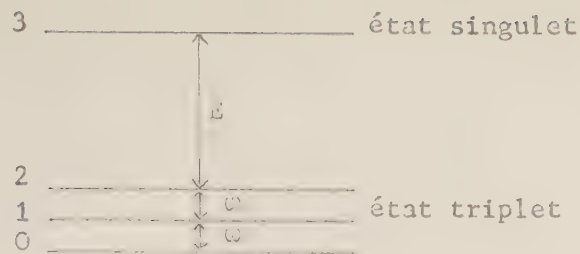


figure 1 (b)

Figure 1 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un état
(singulet + triplet)

L'état triplet étant seul paramagnétique, l'intensité du signal d'absorption en R.P.E. sera proportionnel à la différence de population des niveaux de l'état triplet (niveaux 1 et 3) (5)

La population du $i^{\text{ème}}$ niveau d'énergie W_i est donnée par la distribution de Boltzmann

$$n_i = \frac{N}{Z} \exp - \frac{W_i}{kT}$$

où N est le nombre total de particules de spin 0 ou 1

Z est la fonction de partition.

$$Z = \sum_i \exp - \frac{W_i}{kT}$$

- Pour un état triplet de type(a) nous aurons :

$$Z = 1 + e^{-\frac{E}{kT}} + e^{-\frac{E + \omega}{kT}} + e^{-\frac{E + 2\omega}{kT}}$$

or $\omega \ll kT$ d'où

$$Z \approx e^{-\frac{E}{kT}} (3 + e^{\frac{E}{kT}})$$

nous avons donc :

$$n_1 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$n_3 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{2\omega}{kT}} \approx \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} (1 - \frac{2\omega}{kT})$$

Le signal d'absorption A proportionnel à $n_1 - n_3$ sera :

$$A \simeq \frac{N}{2} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{2\omega}{kT} = 2KN \frac{1}{T} \frac{1}{3 + e^{\frac{E}{kT}}}$$

soit :

$$A \simeq \frac{2KN}{T} e^{-\frac{E}{kT}}$$

- Pour un état triplet de type(b) un calcul identique conduit à :

$$A \simeq \frac{2KN}{T} e^{-\frac{E}{kT}}$$

- Pour un état doublet (N spins $\frac{1}{2}$) le résultat est :

$$A = \frac{KN}{2kT}$$

Nous voyons d'après ces résultats que l'étude de la variation de l'intensité du signal d'absorption en R.P.E. en fonction de la température nous permettra de nous prononcer sur l'existence d'états triplets dans nos échantillons.

Cette hypothèse étant d'ailleurs confirmée par l'expérience nous nous limiterons par la suite à l'étude théorique de système de spins 1.

4 - L'HAMILTONIEN DE SPIN :

Nous avons donné une explication du phénomène de résonance paramagnétique électronique appliqué à une particule libre.

En réalité nous devons tenir compte de toutes les interactions qui affectent cette particule. C'est pourquoi nous devons considérer un système de N particules placées dans le milieu cristallin : (6) (7) (8).

Un tel système de particules en mouvement peut être décrit par une fonction d'onde Ψ des diverses coordonnées des particules et du temps.

Cette fonction devra être solution de l'équation de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

E étant l'énergie de l'état stationnaire décrit par la fonction Ψ
 $\mathcal{H}$ (Hamiltonien) étant l'opérateur associé à l'énergie agissant sur la fonction Ψ .

$\mathcal{H}$ représente l'énergie totale du système et peut être considéré comme la somme de toutes les contributions d'énergie qui sont :

- les termes d'énergie cinétique et potentielle.
- les termes dus aux interactions de type magnétique agissant sur le moment magnétique de Spin.
- Les termes dus aux interactions de type électrique agissant sur la charge électrique des particules.
- Les termes d'énergie Zeeman.

L'expression complète de cet hamiltonien est très complexe, il est plus commode d'utiliser l'hamiltonien de Spin effectif introduit par Abragam et Price (9) (10) et qui ne fait intervenir que des opérateurs de spin.

Cet hamiltonien ne tient compte que des variations d'énergie du niveau orbital le plus bas qui dans les conditions usuelles est le seul peuplé. Il peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \beta g_{1j} B_1 S_j + D_{1j} S_1 S_j + A_{1j} S_1 I_j$$

- Le paramètre g_{1j} est le facteur de décomposition spectroscopique.

En général le facteur g ne correspond plus à la relation simple $g = \frac{h\nu}{\beta B_0}$, mais c'est une grandeur tensorielle caractérisée par trois valeurs principales mesurées suivant trois axes rectangulaires. Le facteur g s'écarte plus ou moins notablement de la valeur correspondant

à l'électron libre. Cet écart est proportionnel à la constante de couplage spin-orbite ; il est donc du à l'influence de la composante orbitale du moment magnétique de l'électron. A son tour, celle-ci dépend de la symétrie du champ cristallin ; il s'ensuit que la valeur du facteur g est différente pour les diverses orientations du cristal dans le champ magnétique $\vec{B}_0$.

- Le paramètre D_{1j} est une mesure de l'interaction fine. Il rend compte de la symétrie du cristal ainsi que des interactions dipolaires magnétiques entre spins voisins. Il dépendra donc également de l'orientation du cristal dans le champ magnétique $\vec{B}_0$.
- Le paramètre A_{1j} est le tenseur de la structure hyperfine due aux interactions entre les spins S électroniques et les spins I nucléaires.

Ces trois grandeurs tensorielles sont représentées par des matrices que l'on pourra diagonaliser.

Dans le cas où les matrices g_{1j} , D_{1j} , A_{1j} peuvent être diagonalisées par la même transformation, l'hamiltonien de Spin devient :

$$\mathcal{H} = \beta \left[g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z \right]$$

$$+ D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2$$

$$+ A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z$$

et en écrivant :

$$D_x S_x^2 + D_y S_y^2 = \frac{1}{2} (D_x + D_y) (S_x^2 + S_y^2) + \frac{1}{2} (D_x - D_y) (S_x^2 - S_y^2)$$

$$\frac{1}{2} (D_x - D_y) = E$$

$$D_z - \frac{1}{2} (D_x + D_y) = D$$

et en utilisant la relation :

$$S_x^2 + S_y^2 = S(S+1) - S_z^2$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta \left[g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z \right] \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \\ & + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \end{aligned}$$

Mais il se peut que les trois tenseurs g_{ij} , D_{ij} , A_{ij} ne soient pas diagonalisés par la même transformation. Nous considérons alors le terme d'énergie Zeeman comme le terme principal, les autres termes agissant comme perturbations. Après une transformation, telle que g_{ij} soit diagonalisé, l'hamiltonien de spin peut présenter des termes non diagonaux non négligeables dus aux paramètres D_{ij} et A_{ij} (ceci se produit notamment dans le cas de fortes interactions dipolaires magnétiques).

Les fonctions propres de l'hamiltonien seront alors des mélanges des fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé. Pour cette raison il peut se produire dans ces états des transitions fines interdites avec $\Delta M = 0, \pm 2, \pm 3$. La probabilité de ces transitions est évidemment faible (11). Nous aurons à ce moment des raies d'absorption subsidiaires à des fréquences ν telles que $h\nu = 0, 2g \beta B_0, 3g \beta B_0$.

Dans le cas très important où le cristal présente une symétrie axiale, nous pouvons prendre l'axe z le long de cet axe de symétrie. Nous avons alors :

$$\begin{aligned} g_z &= g_{//} & g_x &= g_y = g_{\perp} \\ A_z &= A_{//} & A_x &= A_y = A_{\perp} \end{aligned}$$

$$S_x^2 = S_y^2$$

d'où :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta \left[g_{//} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) \right] \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \\ & + A_{//} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \end{aligned}$$

Lorsque le champ cristallin présente en dehors de la composante axiale, une petite composante de plus basse symétrie, nous devons ajouter le terme $E (S_x^2 - S_y^2)$ qui représentera alors le léger écart à la symétrie axiale.

5 - CAS D'UN MONOCRISTAL : EFFET DE L'ORIENTATION DANS LE CHAMP DIRECTEUR :

Nous limiterons d'abord l'étude (7) (8) (9) au terme Zeeman et au terme de structure fine de l'hamiltonien, en tenant compte du fait que le terme $- D \frac{1}{3} S (S + 1)$ n'a pour conséquence que de déplacer globalement les sous-niveaux d'énergie.

L'écriture précédente de l'hamiltonien n'est valable que lorsque l'axe z du cristal coïncide avec le champ magnétique $\vec{B}_0$. Cette écriture devra être transformée pour d'autres orientations du cristal.

L'orientation de l'axe de symétrie r du cristal étant définie par les angles θ et φ de la figure (2) nous allons étudier l'influence de l'orientation sur le terme Zeeman et sur le terme $D S_z^2$.

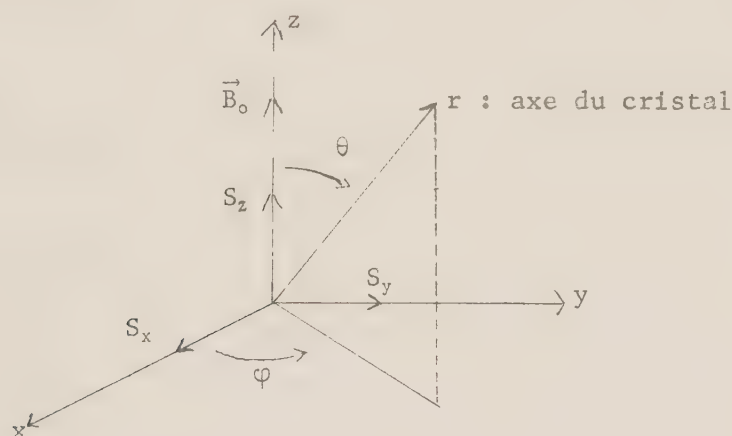


Figure 2 : Repérage de l'orientation de l'axe de symétrie du monocristal

a) - Anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique g

Considérons le terme Zeeman de l'hamiltonien de spin.

$$\mathcal{H}_Z = \beta \left[g_{//} (B_z S_z) + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) \right]$$

nous pouvons l'exprimer en coordonnées polaires d'espace.

$$\mathcal{H}_Z = \beta \left[g_{//} (r_1 \cos \theta_1 r_2 \cos \theta_2) + g_{\perp} (r_1 \sin \theta_1 \cos \varphi_1 r_2 \sin \theta_2 \cos \varphi_2 + r_1 \sin \theta_1 \sin \varphi_1 r_2 \sin \theta_2 \sin \varphi_2) \right]$$

soit :

$$\mathcal{H}_Z = \beta \left[(g_{//} - g_{\perp}) (r_1 \cos \theta_1 r_2 \cos \theta_2) + g_{\perp} (r_1 \sin \theta_1 \cos \varphi_1 r_2 \sin \theta_2 \cos \varphi_2 + r_1 \sin \theta_1 \sin \varphi_1 r_2 \sin \theta_2 \sin \varphi_2 + r_1 \cos \theta_1 r_2 \cos \theta_2) \right]$$

$$\mathcal{H}_Z = \beta \left[\Delta g (B_r S_r) + g_{\perp} (\vec{B}_0 \cdot \vec{S}) \right]$$

D'après la figure (2) :

$$\begin{cases} B_r = B_0 \cos \theta \\ S_r = S_z \cos \theta + S_x \sin \theta \cos \varphi + S_y \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$$

ou $S_r = S_z \cos \theta + \frac{1}{2} (S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{+i\varphi}) \sin \theta$

Comme $\vec{B}_0$ est choisi le long de l'axe z : $\vec{B}_0 \cdot \vec{S} = B_0 S_z$

d'où :

$$\mathcal{H}_Z = \beta B_0 \left[\underbrace{(\Delta g \cos^2 \theta + g_{\perp})}_{a} S_z + \underbrace{\Delta g \cos \theta \sin \theta \frac{1}{2}}_b (S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{+i\varphi}) \right]$$

dans le cas d'un spin 1 nous avons :

$$S_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad S_x = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad S_y = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{d'où} \quad S_+ = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad S_- = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

la résolution de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \beta B_0 \left[a S_z + b (S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{+i\varphi}) \right]$$

conduit à l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} a - \frac{E}{\beta B_0} & \sqrt{2} b & 0 \\ \sqrt{2} b & -\frac{E}{\beta B_0} & \sqrt{2} b \\ 0 & \sqrt{2} b & -a - \frac{E}{\beta B_0} \end{vmatrix} = 0$$

soit :

$$\left(a - \frac{E}{\beta B_0}\right) \left[-\frac{E}{\beta B_0} \left(-a - \frac{E}{\beta B_0}\right) - 2 b^2\right] - \sqrt{2} b \left[\sqrt{2} b \left(-a - \frac{E}{\beta B_0}\right)\right] = 0$$

ce qui nous conduit à :

$$-\frac{E}{\beta B_0} \left[\left(\frac{E}{\beta B_0}\right)^2 - a^2 - 4 b^2\right] = 0$$

- La 1ère solution $-\frac{E}{\beta B_0} = 0$ montre que le niveau $m = 0$ n'est pas affecté par le champ magnétique

- La 2ème solution :

$$\left(\frac{E}{\beta B_0}\right)^2 = a^2 + 4 b^2 = (\Delta g \cos^2 \theta + g_{\perp})^2 + \Delta g^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta$$

en tenant compte de $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$

conduit à :

$$\left(\frac{E}{\beta B_0}\right)^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

d'où :

$$\frac{E}{\beta B_0} = \pm \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

La condition de résonance se résume alors à :

$$h\nu = g(\theta) \beta B_0$$

avec

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

b) - La structure fine : Décomposition anisotrope des niveaux d'énergie en champ nul

C'est le terme $D S_z^2$ qui est responsable de cette décomposition.

.../...

Nous avons vu que :

$$S_r = S_z \cos \theta + \frac{1}{2} (S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{+i\varphi}) \sin \theta$$

$$\text{d'où : } S_r^2 = S_z^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{4} (S_+ S_- + S_- S_+) \sin^2 \theta + \text{termes non diagonaux}$$

$$\text{or } \frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+) = S_x^2 + S_y^2 = S(S+1) - S_z^2$$

$$S_r^2 = S_z^2 (\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta) + \text{constante} + \text{termes non diagonaux}$$

$$\text{d'où : } D S_r^2 = D S_z^2 \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \text{constante} + \text{termes non diagonaux}$$

Les termes diagonaux de cette expression sont donc de la forme :

$$D M_s^2 \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Pour un spin 1 pour lequel $M_s = \pm 1, 0$ nous voyons que le niveau 0 ne sera pas affecté, mais que les niveaux $M_s = \pm 1$ subiront le déplacement $\frac{D}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$.

Ceci constitue le phénomène de décomposition des niveaux d'énergie en champ nul. Les transitions $\Delta M_s = \pm 1$, induites par un quantum d'énergie $h\nu$ en présence d'un champ magnétique continu $\vec{B}_0$, se produiront pour deux valeurs de ce champ données par la relation :

$$h\nu = g(\theta) \beta B_0 \pm \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Ce qui conduira à l'observation d'un doublet de séparation $D (3 \cos^2 \theta - 1)$. L'influence des divers termes de l'hamiltonien de spin peut donc se traduire par le diagramme de la figure <3>.

Mais cette seule théorie ne rend pas exactement compte des résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous devons envisager une théorie plus élaborée qui, dans l'hamiltonien de Spin, introduit un terme perturbateur traduisant les phénomènes d'échange et de mouvement.

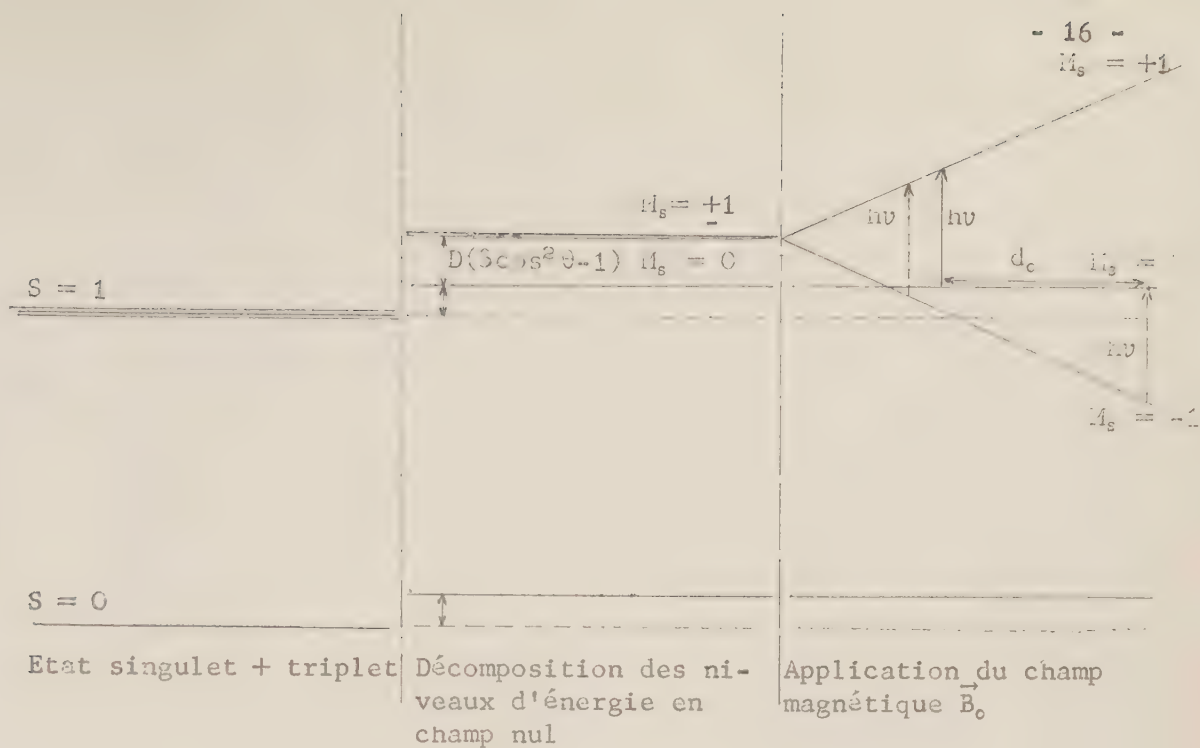


Figure 3 : Diagramme des niveaux d'énergie pour un cristal présentant une symétrie axiale

6) - L'hamiltonien de mouvement : son influence sur le spectre de résonance paramagnétique électronique

Anderson et Weiss (12) (13) ont introduit le terme $\mathcal{H}_m$ dans l'hamiltonien total :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_m$$

où $\mathcal{H}_0$ représente l'énergie Zeeman

$\mathcal{H}_p$ est le terme perturbateur rendant compte des couplages fins et hyperfins

$\mathcal{H}_m$ est l'hamiltonien de mouvement. Il est caractérisé par le fait qu'il commute avec $\mathcal{H}_0$. Il n'a donc pas d'action sur la radiation absorbée par le système.

Par contre $\mathcal{H}_m$ ne commute pas avec $\mathcal{H}_p$; ceci introduit une dépendance du temps du terme $\mathcal{H}_p$.

Anderson et Weiss ont montré que le spectre d'intensité de la raie correspondant à la transition ij s'écrit :

$$I_{ij}(\omega) = \left| \exp \left[-i(\omega - \omega_0) t - i \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t') dt' \right] \right|^2$$

ω_0 étant la pulsation centrale de résonance

avec

$$\Delta\omega_{ij}(t) = \frac{\mathcal{H}_p(t)_{ij} - \mathcal{H}_p(t)_{ji}}{\hbar}$$

$\Delta\omega_{ij}(t)$ est une fonction aléatoire du temps dont le taux de variation est régi par $\mathcal{K}_m$. Cette fonction peut être quelconque.

Anderson et Weiss ont appliqué leurs calculs à deux fonctions simples traduisant des phénomènes physiques réels.

a - Cas d'une fonction aléatoire de Gauss

Un type particulier de fonction aléatoire de Gauss peut représenter correctement le phénomène de rétrécissement d'échange (indiscernabilité de l'électron de Heisenberg).

Dans le cas d'un fort échange entre spins identiques les calculs conduisent aux résultats suivants :

- La courbe d'absorption a une forme de Lorentz
- la largeur de raie est donnée par $\Delta\omega = \frac{(\omega_p)^2}{\omega_0}$ avec $\omega_p = \frac{\mathcal{H}_p}{\hbar}$ et $\omega_0 = \frac{J}{\hbar}$

J étant l'intégrale d'échange.

b - Cas d'une fonction aléatoire du type de Markov

Une telle fonction représente correctement le problème de rétrécissement par diffusion dans les solides et du rétrécissement de la structure fine.

Nous avons vu précédemment qu'une entité de spin 1, dans un système dont les niveaux d'énergie présentent une décomposition en champ nul, pouvait résonner aux deux fréquences ν_1 et ν_2 correspondant aux transitions $\Delta M_s = \pm 1$.

Chesnut, Phillips et Jones (14) (15) ont appliqué les calculs d'Anderson à un tel système de spins 1, en introduisant une fréquence moyenne ν_0 qui caractérise les transitions du type de Markov de la fréquence d'absorption ν_1 à la fréquence ν_2 .

Leurs travaux se concrétisent par les expressions suivantes :

- $\Delta\nu_{12}$ caractérise la séparation en fréquence des deux raies d'absorption en présence d'échange
- $\Delta\omega$ caractérise la largeur des raies d'absorption

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\nu_{12})^2 &= (\nu_1 - \nu_2)^2 - 8 \nu_0^2 \\ \Delta\omega &\sim \nu_0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{pour } (\nu_1 - \nu_2)^2 > 8 \nu_0^2 \\ &\text{c'est à dire pour un échange faible} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\nu_{12})^2 &= 0 \\ \Delta\omega &\sim \frac{2 (\nu_1 - \nu_2)^2}{\nu_0} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{pour } (\nu_1 - \nu_2)^2 < 8 \nu_0^2 \\ &\text{c'est à dire pour un échange fort} \end{aligned}$$

soit en exprimant la séparation des raies et leur largeur en valeurs de champ :

$$\left. \begin{aligned} \gamma^2 (d_0^2 - d^2) &= 2 \nu_0^2 \\ \gamma (\Delta B - \Delta B_0) &= \frac{\nu_F}{\sqrt{3}} \end{aligned} \right\} \text{pour un échange faible}$$

$$\left. \begin{aligned} d &= 0 \\ 2\sqrt{3} (\Delta B - \Delta B_0) &= \frac{d_0^2}{\nu_F} \end{aligned} \right\} \text{pour un échange fort}$$

- d et d_0 sont les séparations des raies d'absorption respectivement en présence et en absence d'échange.
- ΔB est la largeur des raies et ΔB_0 la largeur naturelle.

Il est à noter que la fréquence d'échange ν_0 caractérisant les transitions de Markov est liée à la concentration en entités de spins 1. Il semble logique d'admettre pour ν_0 une variation exponentielle de la forme :

$\nu = \nu_0 \exp - \frac{J}{kT}$ lorsque l'état triplet a une énergie supérieure à celle de l'état singulet

$\nu = \nu_0 \exp + \frac{J}{kT}$ dans le cas contraire.

CONCLUSION

Nous nous sommes bornés , dans cette première partie, à faire un bref rappel des principaux résultats que nous aurons à utiliser par la suite pour l'étude en Résonance Paramagnétique Electronique des divers composés moléculaires. Nous n'avons donc volontairement pas abordé l'exposé des résultats théoriques qui ne nous seront pas utiles par la suite (par exemple : la structure hyperfine, les phénomènes de relaxation, le phénomène de saturation).

DEUXIEME PARTIE

PREPARATION DES ECHANTILLONS

CHAPITRE I

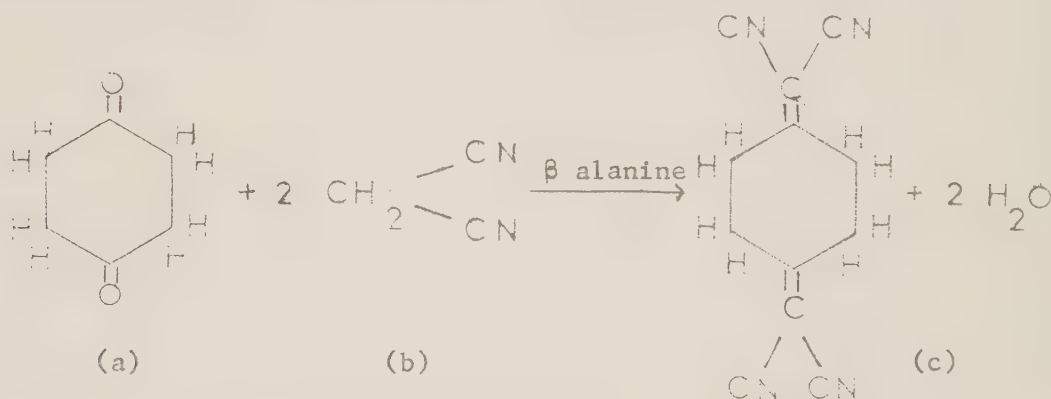
PREPARATION DES COMPOSES MOLECULAIRES

1 - PREPARATION DU TETRACYANOQUINODIMETHANE (T.C.N.Q.)

Le TCNQ est préparé suivant la méthode de Acker et Hertler (15) en deux étapes successives.

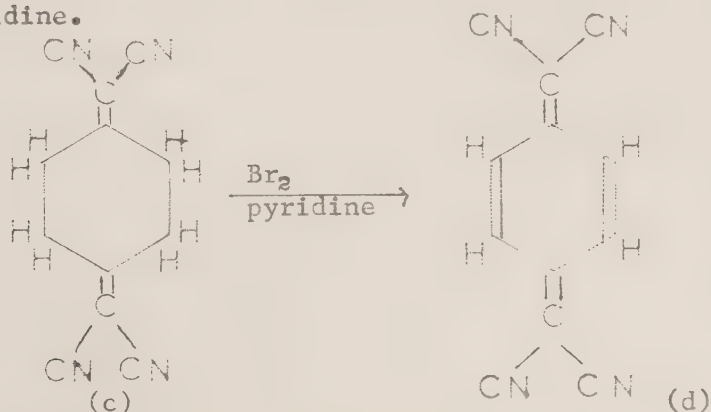
a) - Synthèse du 1,4 bis - (dicyanométhylène) cyclohexane (c)

Nous faisons une condensation du maloronitrile (b) avec la 1,4-cyclohexanedione (a) en présence de β alanine comme catalyseur.



b) - Synthèse du tétracyanoquinodiméthane (d)

Nous effectuons une déshydrogénation par l'action du brome et de la pyridine.



.../...

Au cours de cette synthèse, il est important de travailler dans un solvant très pur (acétonitrile R.P.)

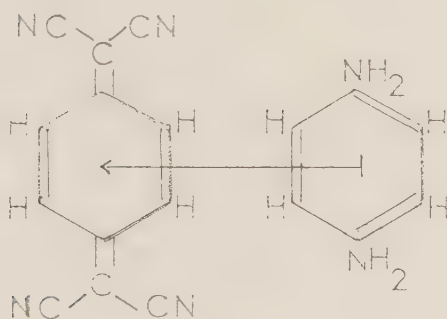
Si cette condition n'est pas respectée, il peut apparaitre une coloration verte intense caractéristique de la formation de composés moléculaires (TCNQ + impureté). Ces composés en général paramagnétiques sont très gênants lors de l'étude en R.P.E. des dérivés du TCNQ.

2 - PREPARATION DES COMPOSES DU TCNQ(17)

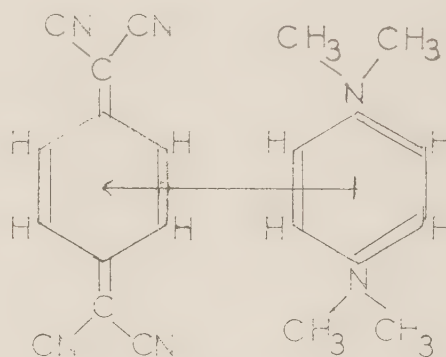
a) - Complexes de transfert de charge

Nous avons utilisé comme donneur la paraphénylène diamine (PPD) et la N, N'- tétraméthylparaphénylène diamine (TMPD).

Ces deux complexes sont obtenus par addition lente d'une solution saturée du donneur à une solution de TCNQ dans le chloroforme bouillant.



TCNQ-PPD



TCNQ-TMPD

Ces deux complexes se présentent sous forme d'un précipité pulvérulent. Malgré de nombreux essais d'addition très lente dans des conditions variables de concentration et de température nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de ces complexes.

b) - Sels du radical-anion TCNQ⁻

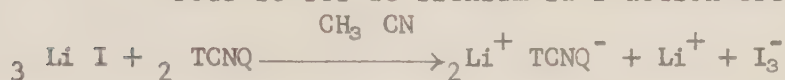
Dans ce cas le donneur est l'anion I^- d'un iodure métallique ou d'un iodure d'ammonium substitué.

- Nous avons utilisé les iodures métalliques suivant :

I Li, I Na, I K, I₂Ba

Les sels du TCNQ sont obtenus par addition d'une solution bouillante de TCNQ dans l'acétonitrile à une solution saturée de l'iodure métallique correspondant.

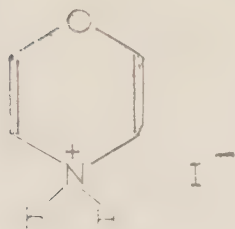
Pour le sel de lithium la réaction est :



Il y a lors de la réaction libération d'iode, lequel se recombine avec l'excès d'iodure de lithium pour donner le sel $\text{Li}^+ \text{I}_3^-$.

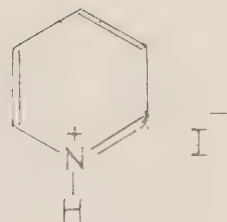
- Nous avons utilisé également des iodures d'ammonium substitués tels que :

L'iodure de Morpholinium :



préparé par action de l'acide iodhydrique (HI) sur la morpholine

L'iodure de Pyridinium :

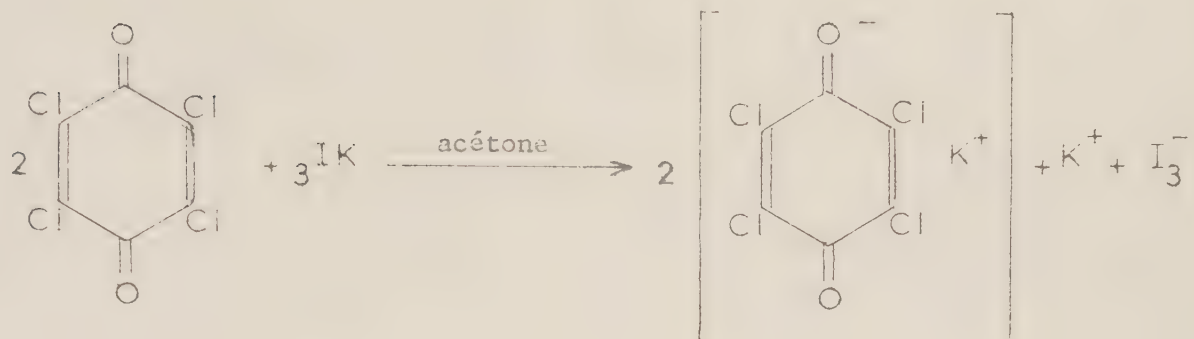


préparé par action de l'acide iodhydrique sur la pyridine

Les sels du TCNQ sont obtenus suivant le procédé décrit pour les iodures métalliques.

3 - PREPARATION DU SEL DE POTASSIUM DU CHLORANILE

Ce sel est obtenu par addition d'une solution de tétrachloro-quinone (chloranile) dans l'acétone bouillant, à une solution saturée d'iodure de potassium dans l'acétone (18).



CHAPITRE II

OBTENTION DE MONOCRISTAUX - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les complexes ou sels obtenus se détruisent avant fusion. Il se détruisent également en solution.

Ces deux propriétés éliminent donc les méthodes générales de préparation de monocristaux. Le seul moyen d'obtenir des résultats était donc de faire grossir les cristaux lors même de la préparation des composés.

Cette méthode nous a donné des résultats satisfaisants pour les quatres sels suivants :

- TCNQ - K
- TCNQ - Morpholinium
- TCNQ - Pyridinium
- CHL - K

Elle consiste en une addition très lente de la solution saturée de l'iodure dans la solution chaude mais non bouillante de TCNQ dans l'acétonitrile ou de chloranile dans l'acétone. Le mélange est ensuite refroidi très lentement et laisse se déposer de petits monocristaux.

1 - LE SEL DE POTASSIUM DU TCNQ

Les monocristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles pourpres ayant comme dimensions : 5 mm ; 0,1 mm ; 0,1 mm environ.

Une étude cristallographique effectuée par Anderson et Fritchie (19) conduit aux résultats suivants :

- Le sel $\text{TCNQ}^- \text{K}^+$ cristallise dans le système monoclinique (groupe $P2_1/n$)

- Les dimensions de la maille cristalline sont :

$$a = 17,88 \text{ \AA} \quad b = 17,80 \text{ \AA} \quad c = 7,10 \text{ \AA} \quad \beta = 94^{\circ} 54'$$

- Il existe un axe hélicoïdal d'ordre 2 parallèle à b et un plan de glissement de $\frac{a+c}{2}$

- Le réseau cristallin est constitué par des colonnes d'ions TCNQ^- , colonnes parallèles à l'axe $\vec{c}$ qui est l'axe de l'aiguille cristalline.

- La normale aux plans des ions TCNQ^- est inclinée de 10° par rapport à l'axe $\vec{c}$.

- Chaque colonne est entourée par quatre autres colonnes dont les ions TCNQ^- ont subi une rotation de 90° par rapport à ceux de la colonne centrale. Les ions K^+ occupent des sites entre ces colonnes de telle sorte que chaque ions K^+ est entouré par huit atomes d'azote situés au sommet d'un cube légèrement distordu.

Cette étude met donc en évidence la structure en colonne et d'autre part l'existence de deux sous-réseaux d'orientations légèrement différentes.

2 - LE SEL DE MORPHOLINIUM DU TCNQ

Lors d'une première préparation nous avons obtenus des cristaux de dimensions respectables (5 mm, 4 mm, 2 mm) se présentant sous forme de plateaux de couleur pourpre terne.

Ces cristaux nous conduisaient à des résultats non reproductibles et erronés en R.P.E.

En effet, lors de la préparation du sel $\text{TCNQ}^- \text{Morpholinium}^+$, il peut également se former un composé ayant pour formule $(\text{Morpholinium}^+)_2 (\text{TCNQ}^-)_2 \text{TCNQ}$ qui précipite sous forme de petits plateaux noirs.

La formation de ce sel double est due au fait que la réaction s'effectue en présence d'un gros excès de TCNQ. Les cristaux obtenus sont en fait un mélange de deux espèces, ils sont maclés et leurs propriétés sont aléatoires.

Nous avons donc tenté de préparer les cristaux de sel simple en respectant les conditions stoechiométriques, ceci en ajoutant simultanément et très lentement les deux solutions saturées de TCNQ et d'iodure de Morpholinium dans l'acétonitrile bouillant.

Cette tentative nous a conduit à l'obtention de monocristaux, plus petits certes, mais non maclés et donnant des résultats cohérents en R.P.E.

Ces cristaux sont de couleur pourpre et présentent des reflets métalliques.

Une étude cristallographique effectuée par Maréchal et Mc Connell (20) conduit aux résultats suivants :

- Maille triclinique de dimensions :

$$\begin{array}{ll} a = 9,7 \text{ \AA} & \alpha = 76^\circ \\ b = 9,5 \text{ \AA} & \beta = 86^\circ \\ c = 8,8 \text{ \AA} & \gamma = 68^\circ \end{array}$$

- deux ions TCNQ^- par maille.

- Le réseau est constitué par un empilement d'ions TCNQ^- suivant une direction parallèle à l'axe (111) de la maille cristalline, les plans des ions TCNQ^- étant légèrement inclinés par rapport à cet axe.

Nous définirons donc pour la suite de notre étude un axe $\vec{c}'$ correspondant à l'axe (111).

3 - LE SEL DE PYRIDINIUM DU TCNQ

Les cristaux obtenus se présentent sous forme de petits plateaux de couleur pourpre-violet, de dimensions de l'ordre de 1 mm.

Nous ne possédons aucune donnée cristallographique permettant de définir un axe de symétrie.

4 - LE SEL DE POTASSIUM DU CHLORANILE

Nous avons obtenu des monocristaux noirs ayant la forme de losanges dont le grand axe mesure environ 2 mm.

CONCLUSION

Cette deuxième partie expose les méthodes de préparation des divers composés moléculaires, méthodes découvertes et mises au point par des chercheurs de la société "Dupont de Nemours" (16) (17). Notre travail de préparation n'a donc rien d'original. Par contre nous nous sommes plus attardés sur les méthodes d'obtention de monocristaux de dimensions convenables pour des études en R.P.E. à 10 000 MHz.

Nous sommes actuellement dans l'impossibilité d'effectuer ou de faire effectuer des études cristallographiques systématiques sur des composés moléculaires organiques qui nous paraissent intéressants ; nous avons donc principalement étudié les composés TCNQ - K et TCNQ - Morpholinium dont les études cristallographiques sont données dans la littérature. Ceci nous permettra de corréler les propriétés paramagnétiques à la structure cristalline.

TROISIEME PARTIE

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

CHAPITRE I

L'APPAREILLAGE

Nous avons utilisé pour notre étude le spectrographe R.P.E. réalisé et mis au point par P. Ackermann (21). La figure <1> en représente le schéma fonctionnel.

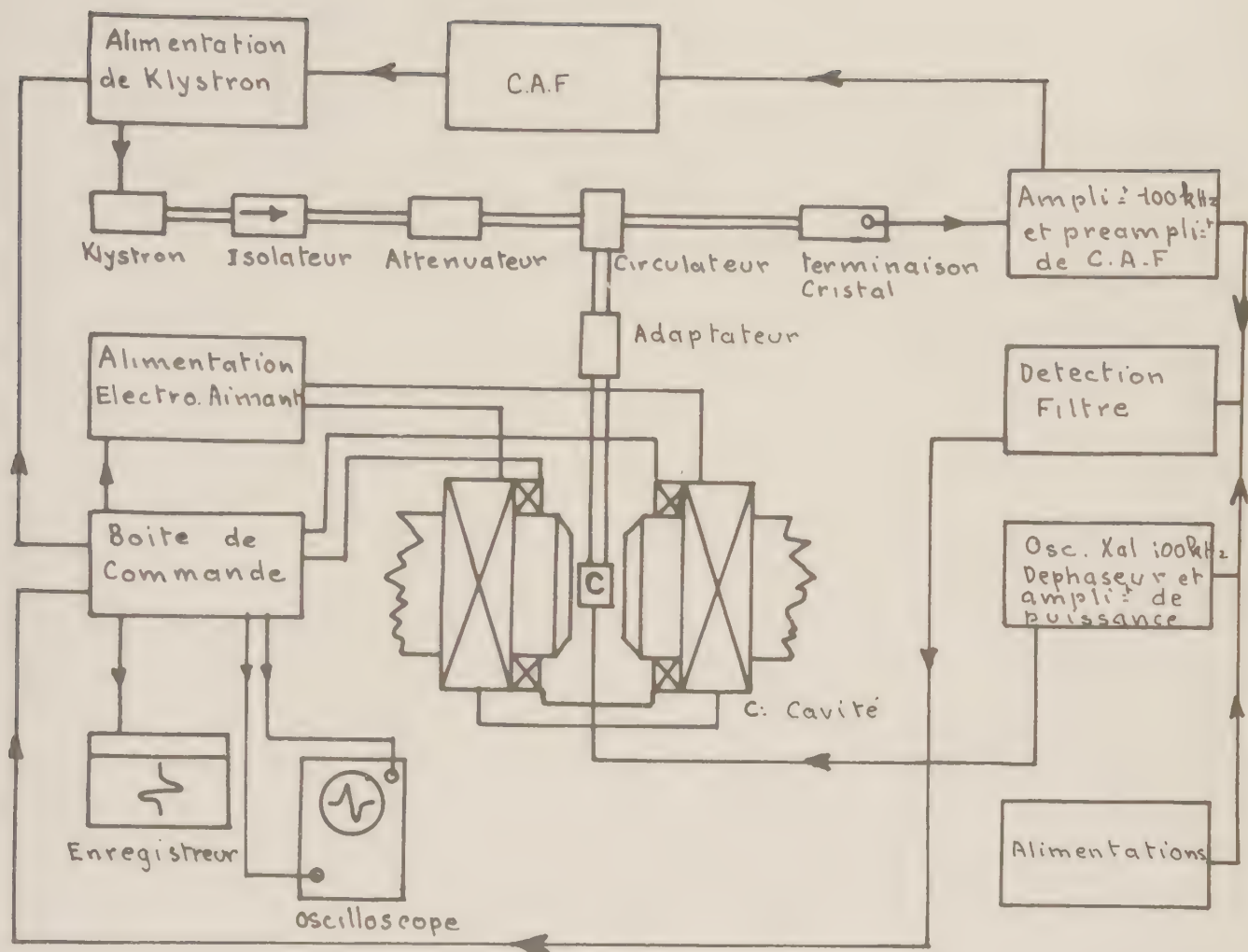
Le générateur hyperfréquence est un Klystron réflecteur Thomson Varian 6975 (40 milliwatts). Un atténuateur Hewlett Packard nous permet de travailler avec des puissances inférieures pour éviter le phénomène de saturation. La cavité Varian V4531 à accord fixe permet l'adaptation d'un dispositif à température variable Varian V4540 (-180° à $+300^{\circ}\text{C}$). Un dispositif annexe permettant l'orientation et le repérage des axes des monocristaux étudiés par rapport au champ magnétique a été réalisé au laboratoire par H. Robert (3).

L'électro-aimant Varian a des pièces polaires d'un diamètre de 15 centimètres. Il est alimenté par une alimentation stabilisée Varian V2200A.

Son homogénéité spatiale est amplement suffisante et nous permet sans difficultés de mesurer les largeurs réelles des raies de résonance qui ne descendent pas actuellement au dessous de 200 milligauss. Du fait des très faibles dimensions de nos échantillons nous pourrions d'ailleurs mesurer des largeurs de raies beaucoup plus fines.

D'autres dispositifs (stabilisation de Klystron, détection synchrone) ont été entièrement réalisés par P. Ackermann.

Le spectrographe ayant été conçu pour l'observation de spectres de radicaux libres en solution dont les raies d'absorption sont très étroites (25 milligauss) nous n'avons pas à craindre un élargissement du à l'appareillage sur les raies de monocristaux.



SCHEMA FONCTIONNEL DE L'APPAREILLAGE
FIGURE 1

Notons que le détecteur synchrone fournit la courbe dérivée de la fonction représentant la courbe d'absorption.

CHAPITRE II

ETUDE DES SPECTRES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

1 - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE DES DIVERS COMPOSES : SIGNAUX DE POUDRES ET SIGNAUX DE MONOCRISTAUX

Nous reportons dans la figure <2> les spectres de poudres obtenus pour les composés : TCNQ-Li, TCNQ-Ba, TCNQ-Na, TCNQ-PPD et TCNQ-TMPD. Ces différents spectres de formes dissymétriques sont très difficilement exploitables. C'est pourquoi nous nous sommes principalement intéressés aux composés obtenus à l'état de monocristaux.

Pour le sel de Potassium du TCNQ nous avons enregistré figure <3> la différence des spectres obtenus à partir d'un échantillon polycristallin d'une part et d'un monocristal d'autre part.

Cette différence de spectre, Bleaney (22) et Sands (23) l'ont expliquée dans le cas général par l'existence d'un facteur de décomposition spectroscopique g anisotrope. Chaque grain cristallin possède une valeur de g dépendant de son orientation dans le champ directeur. Les grains cristallins étant orientés au hasard, la raie d'absorption d'un échantillon polycristallin sera donc l'enveloppe d'une multitude de raies de monocristaux. J. W. Searl (24) a effectué les calculs exacts de forme de raie pour un échantillon polycristallin en faisant les hypothèses suivantes :

- 1°) La courbe d'absorption d'un monocristal a une forme de Lorentz.
- 2°) La largeur de raie d'un monocristal ne dépend pas de l'orientation du monocristal dans le champ directeur.
- 3°) Le facteur g est anisotrope et présente une symétrie axiale.

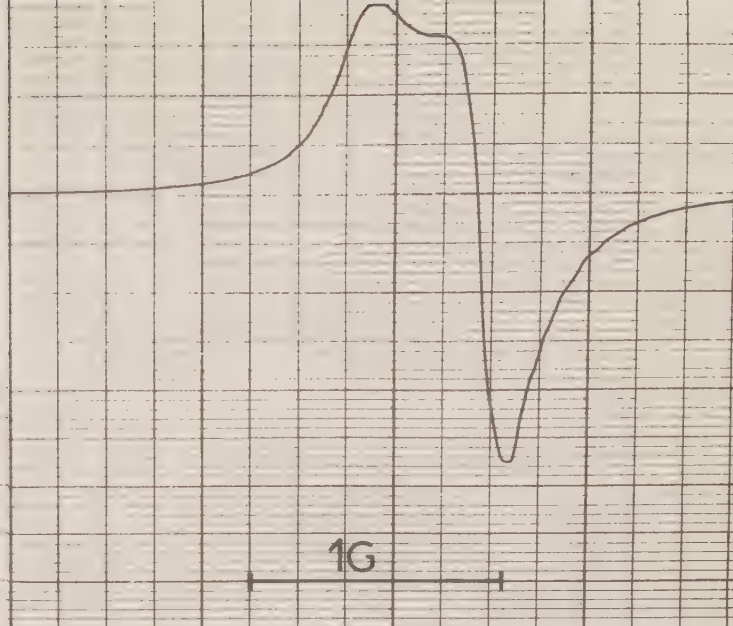
Figure 2 : Spectres d'absorption de quelques composés polycristallins

A : TCNQ-Lithium

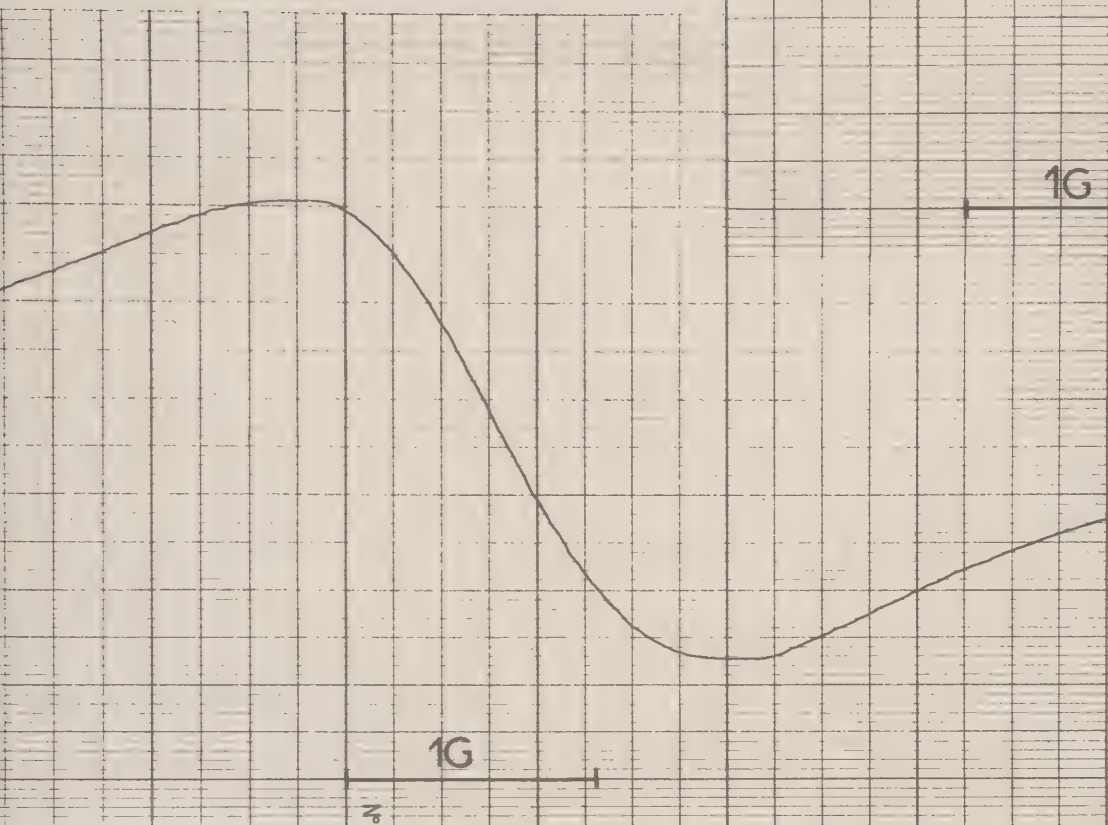
B : TCNQ-Baryum

C : TCNQ-Sodium

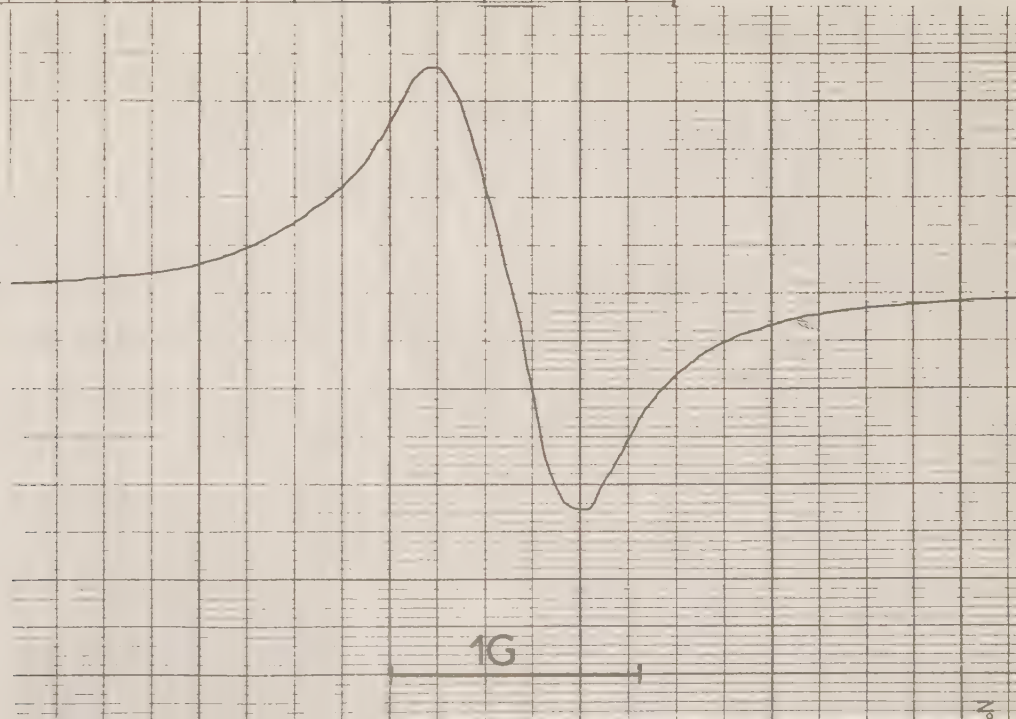
A



B



C



D : TCNQ-paraphénylènediamine

E : TCNQ-N,N'-tétraméthylparaphénylènediamine

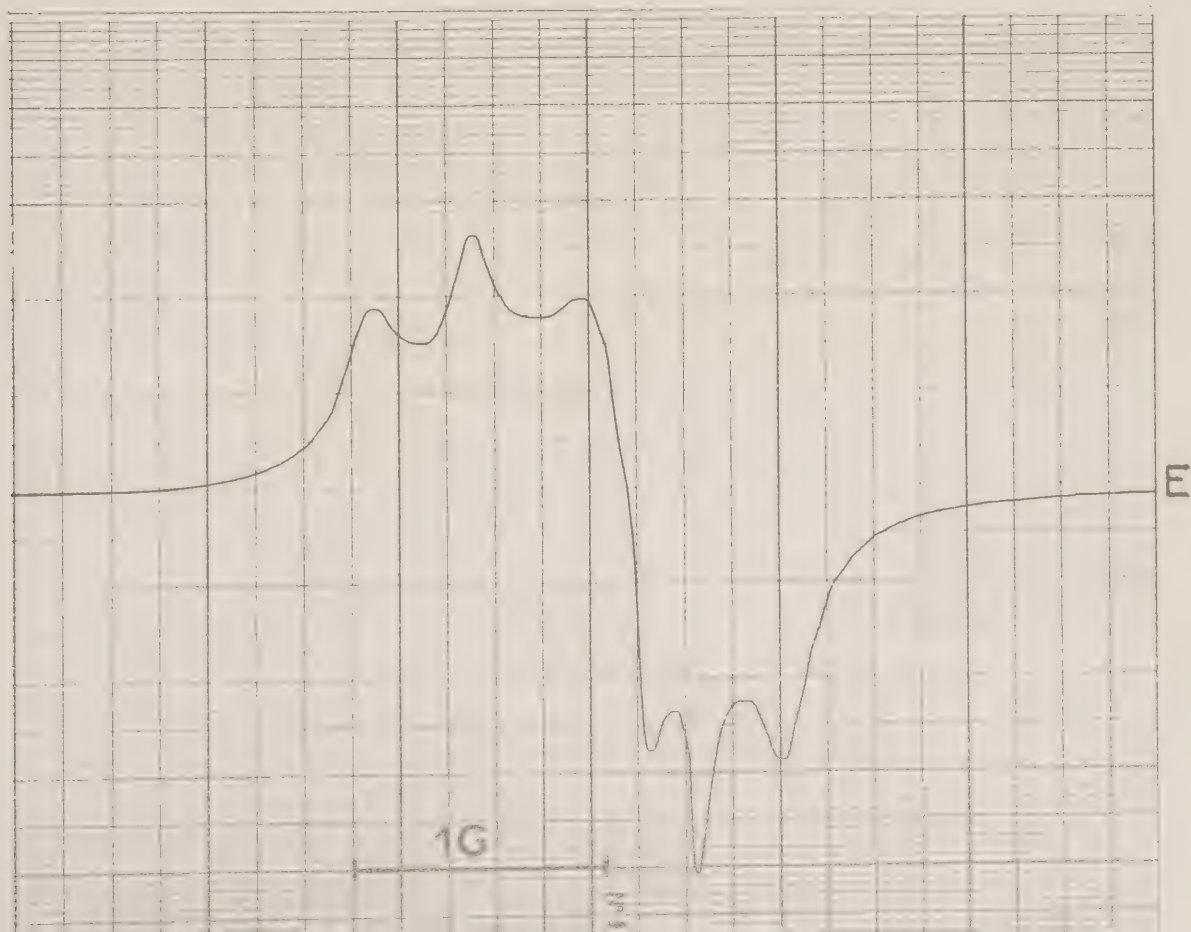
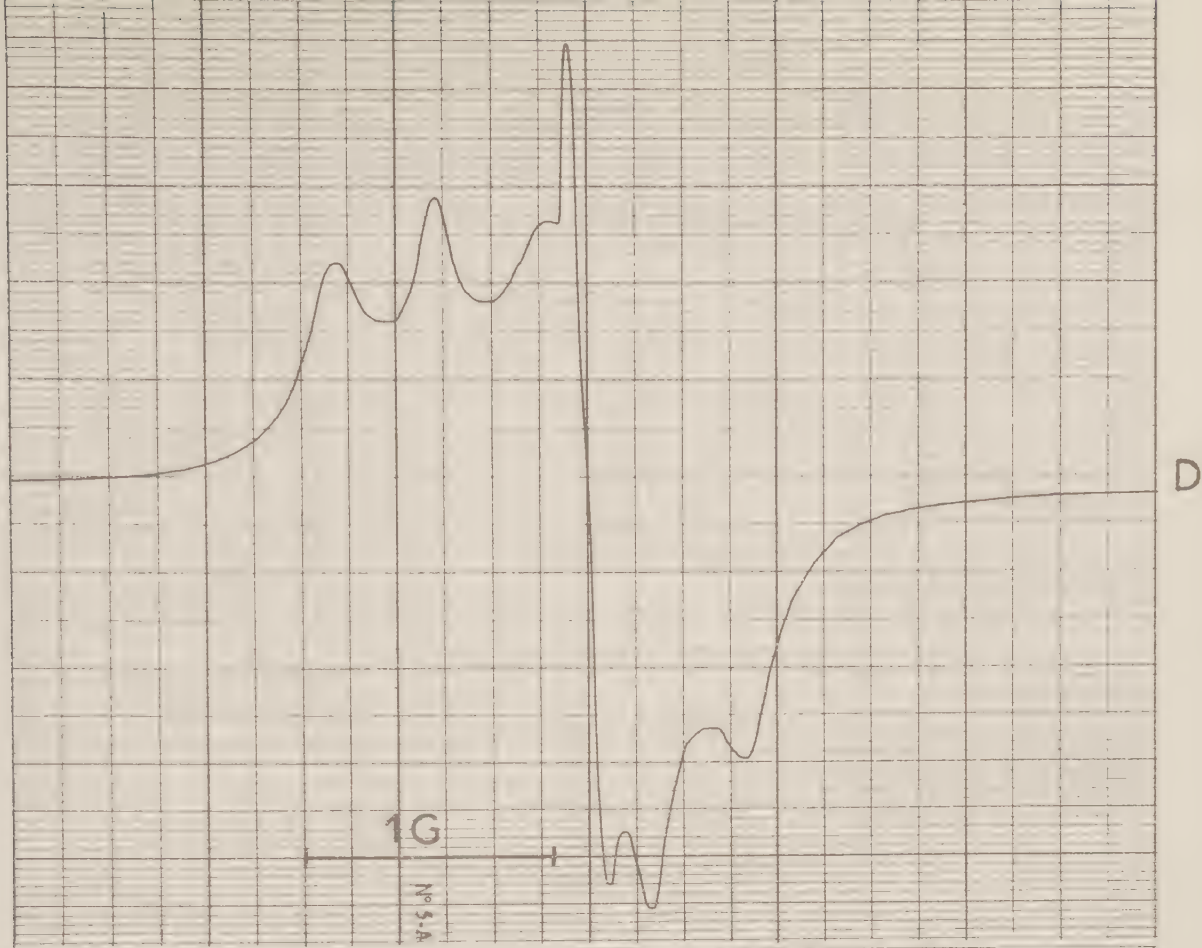
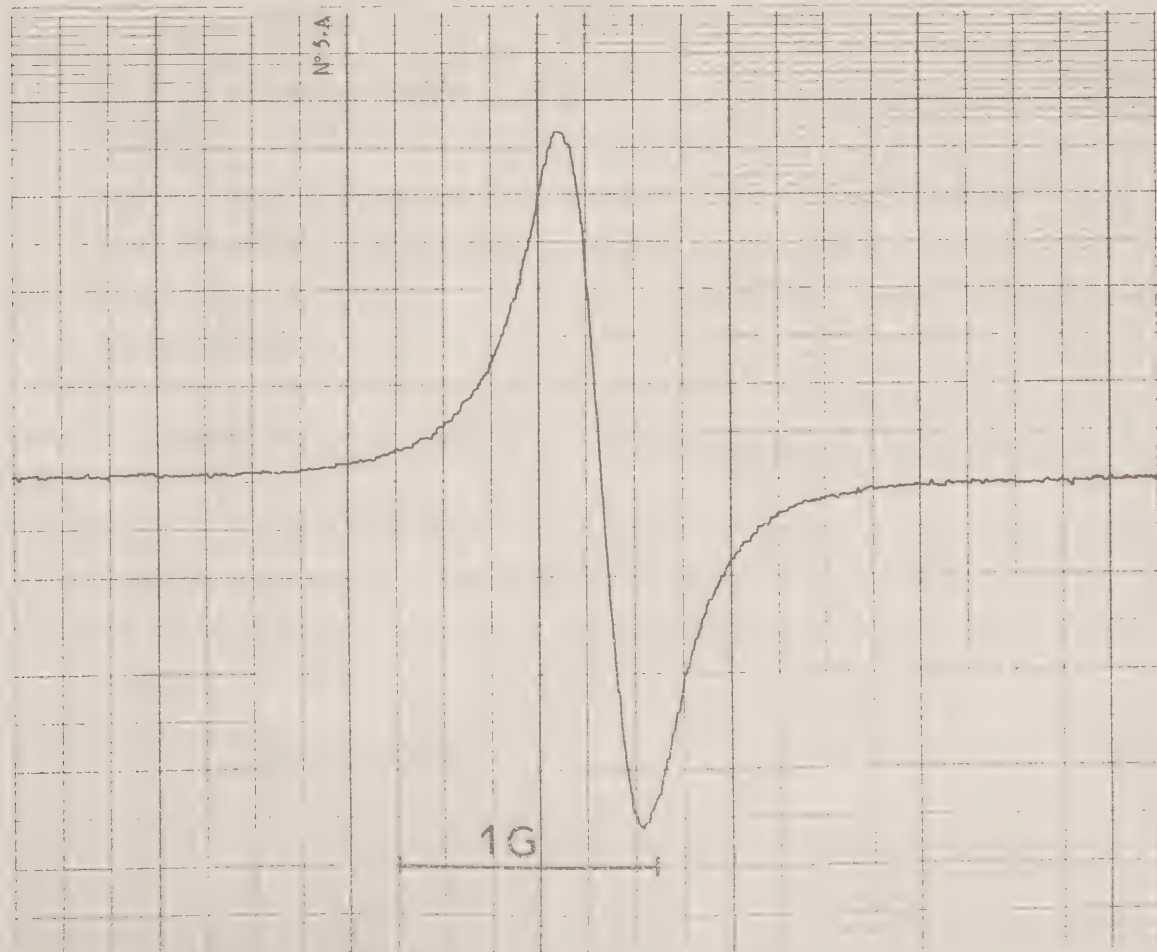
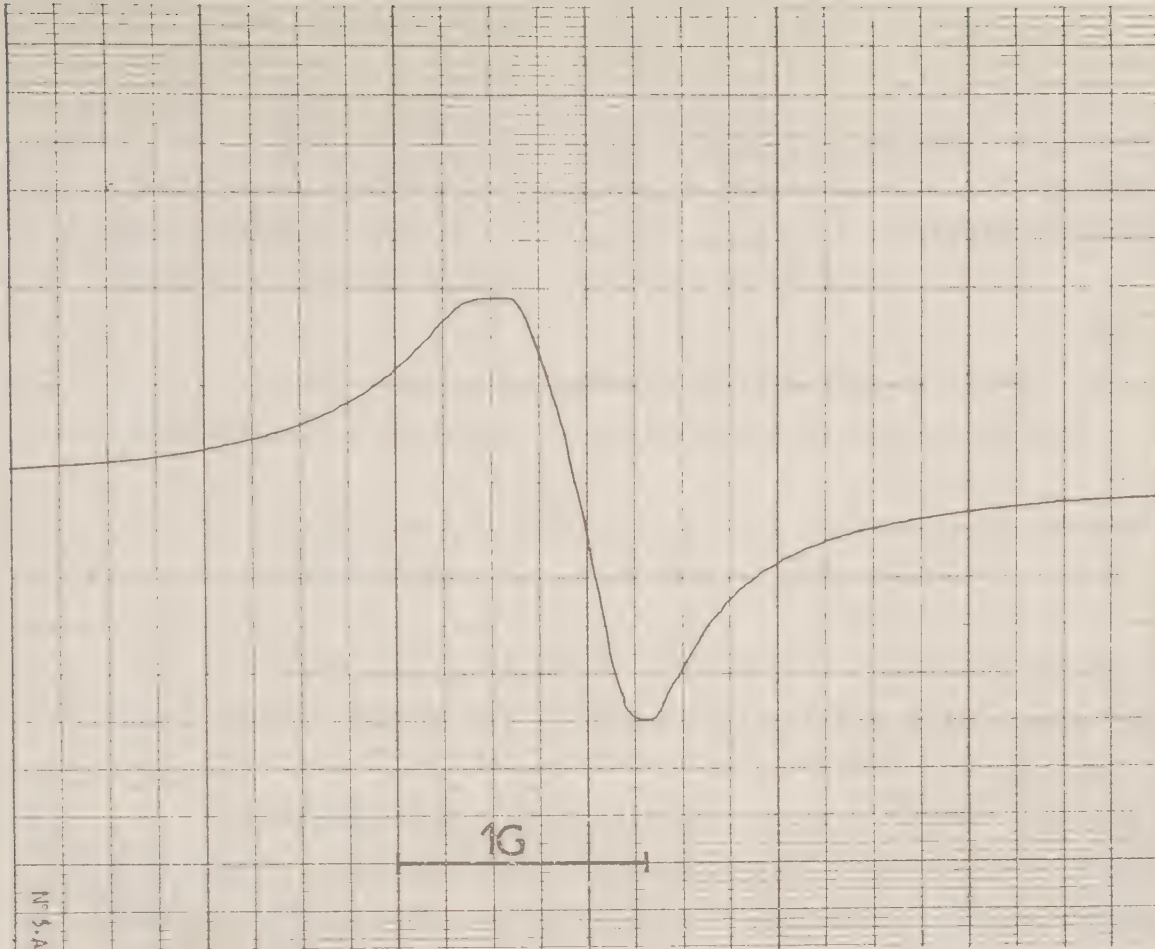


Figure 3 : Spectres d'absorption du sel TCNQ-Potassium

Echantillon polycristallin

Monocristal



La courbe théorique obtenue par Searl est en bon accord avec l'expérience notamment dans le cas du complexe chloranile-p-phénylénediamine étudié au laboratoire (25) et pour lequel les trois hypothèses précédemment formulées sont sensiblement vérifiées.

Il n'en est pas de même dans le cas du sel $\text{TCNQ}^- \text{K}^+$ pour lequel le monocristal présente une très forte anisotropie de largeur.

Le spectre de poudre se présente alors sous la forme d'un signal presque symétrique dont les ailes sont très étendues.

Un phénomène identique est observé dans le cas du sel de pyridinium du TCNQ figure <4> et du sel de potassium du chloranile figure <5>.

La figure <6> représente les spectres obtenus à partir d'un échantillon polycristallin et d'un monocristal du sel $\text{TCNQ}^- \text{Morpholinium}^+$. Pour la première fois sur le spectre du monocristal nous n'observons plus une raie unique mais un doublet.

Sur le spectre du monocristal nous observons une petite raie parasite. Cette raie centrale beaucoup plus importante dans le cas d'un monocristal préparé avec un excès de TCNQ figure <7> semble être due au composé $(\text{TCNQ}^-)_2 \text{TCNQ} (\text{morpholinium}^+)_2$ qui coprécipite avec le sel simple. Cette raie a en effet une largeur comparable à celle du spectre de poudre du sel double.

2 - ANISOTROPIE DU FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTROSCOPIQUE g

Pour confirmer l'hypothèse d'une anisotropie de g, hypothèse déduite de la forme des signaux de poudre, nous avons étudié la variation du facteur g en fonction de l'orientation des monocristaux dans le champ directeur.

a) TCNQ-Potassium

De l'étude cristallographique prévoyant une structure en colonnes

Figure 4 : Spectres d'absorption du sel TCNQ-Pyridinium

Echantillon polycristallin

Monocristal

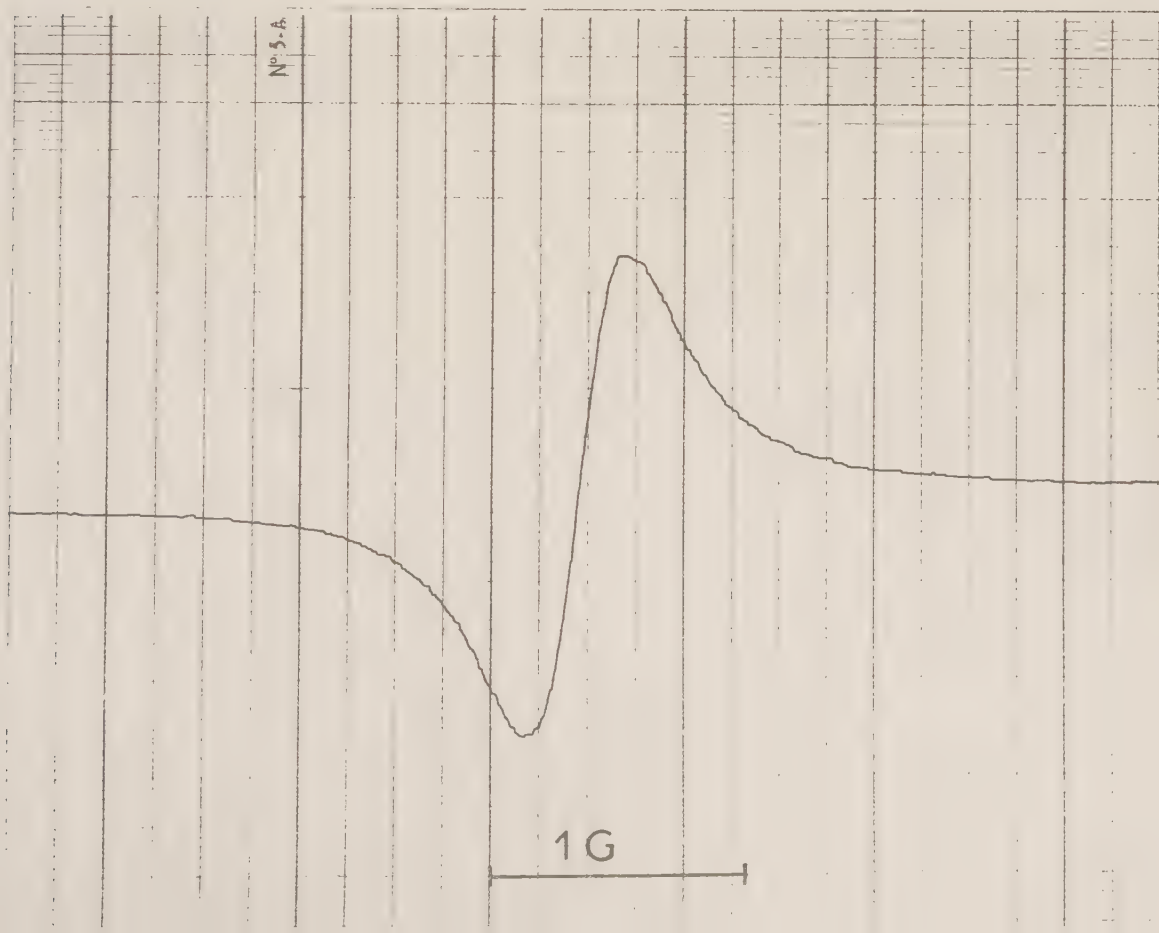
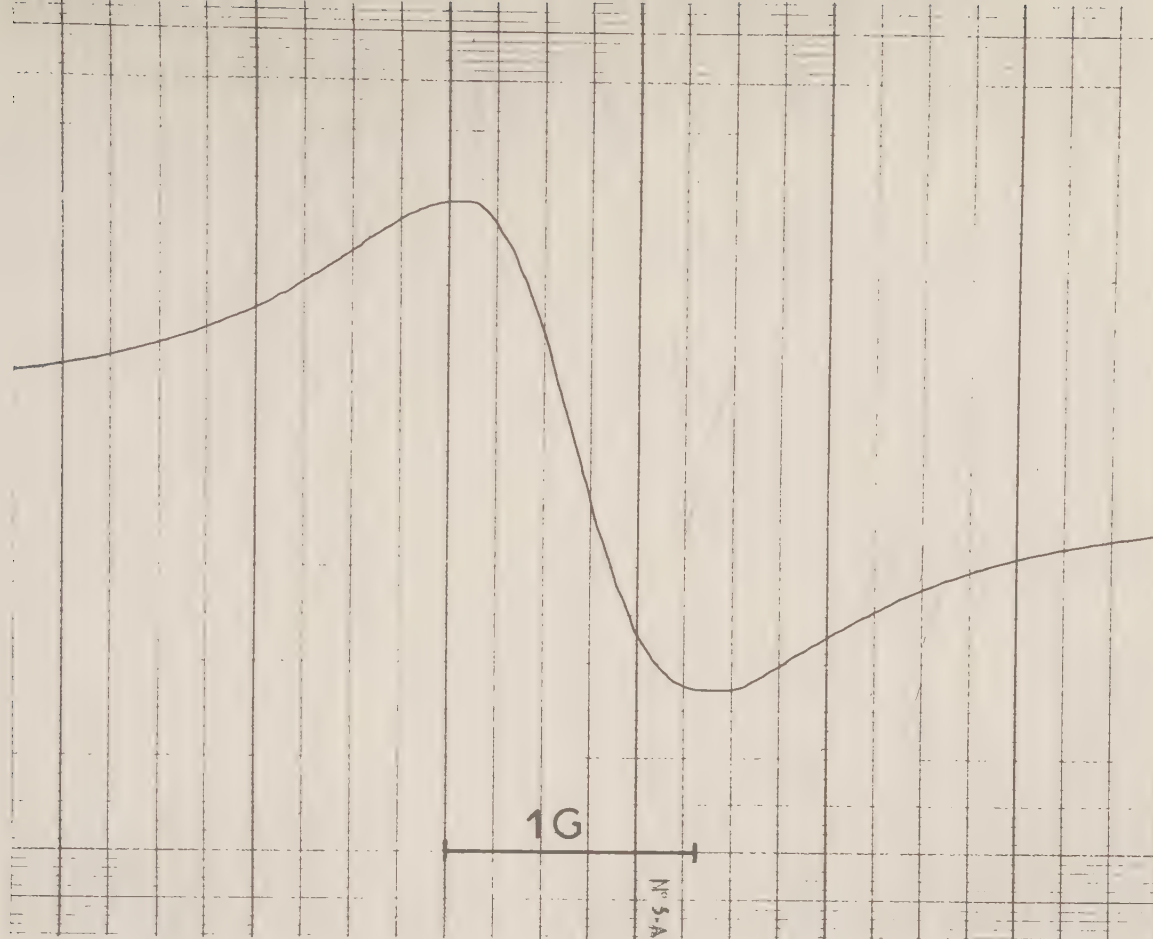


Figure 5 : Spectres d'absorption du sel Chloranile-Potassium

Echantillon polycristallin

Monocristal

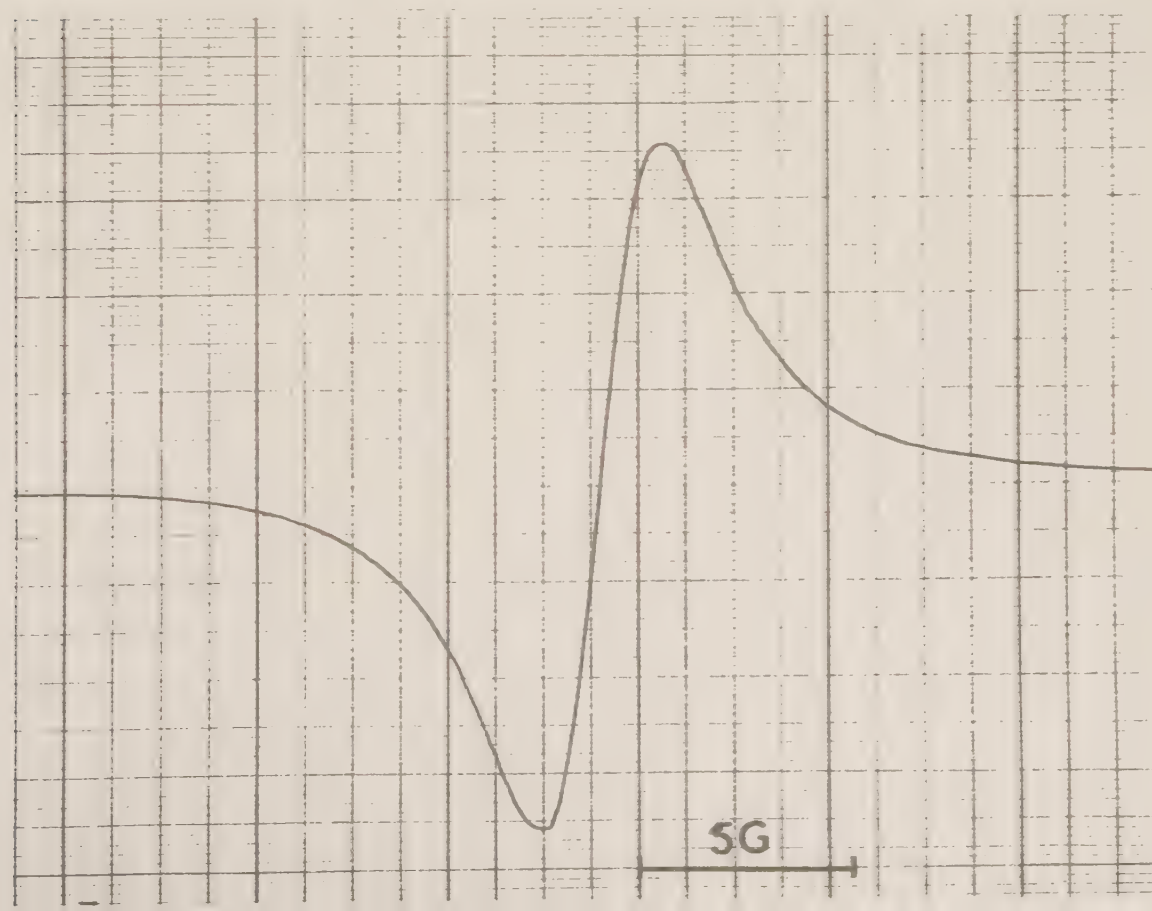
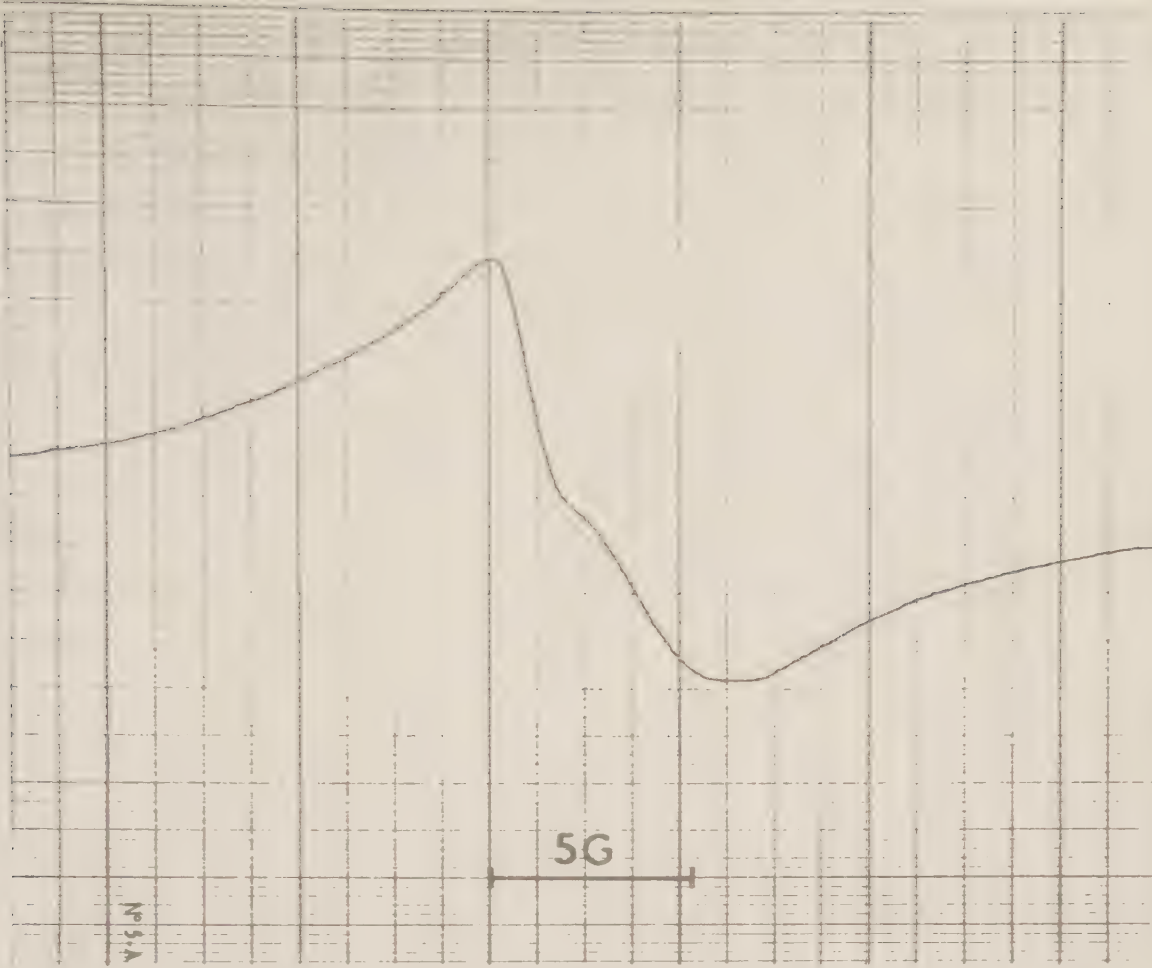


Figure 6 : Spectres d'absorption du sel TCNQ-Morpholinium

Echantillon polycristallin

Monocristal

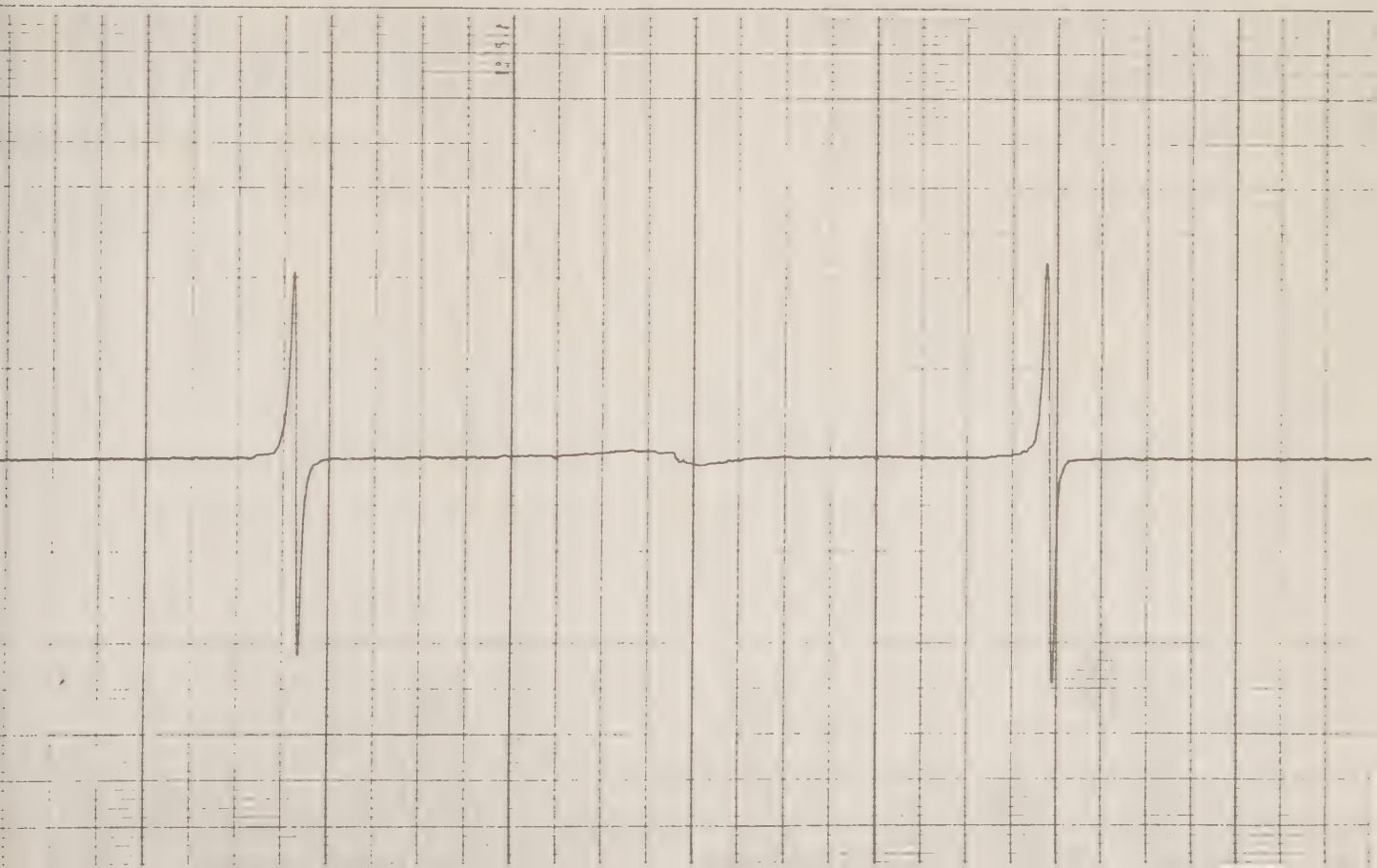
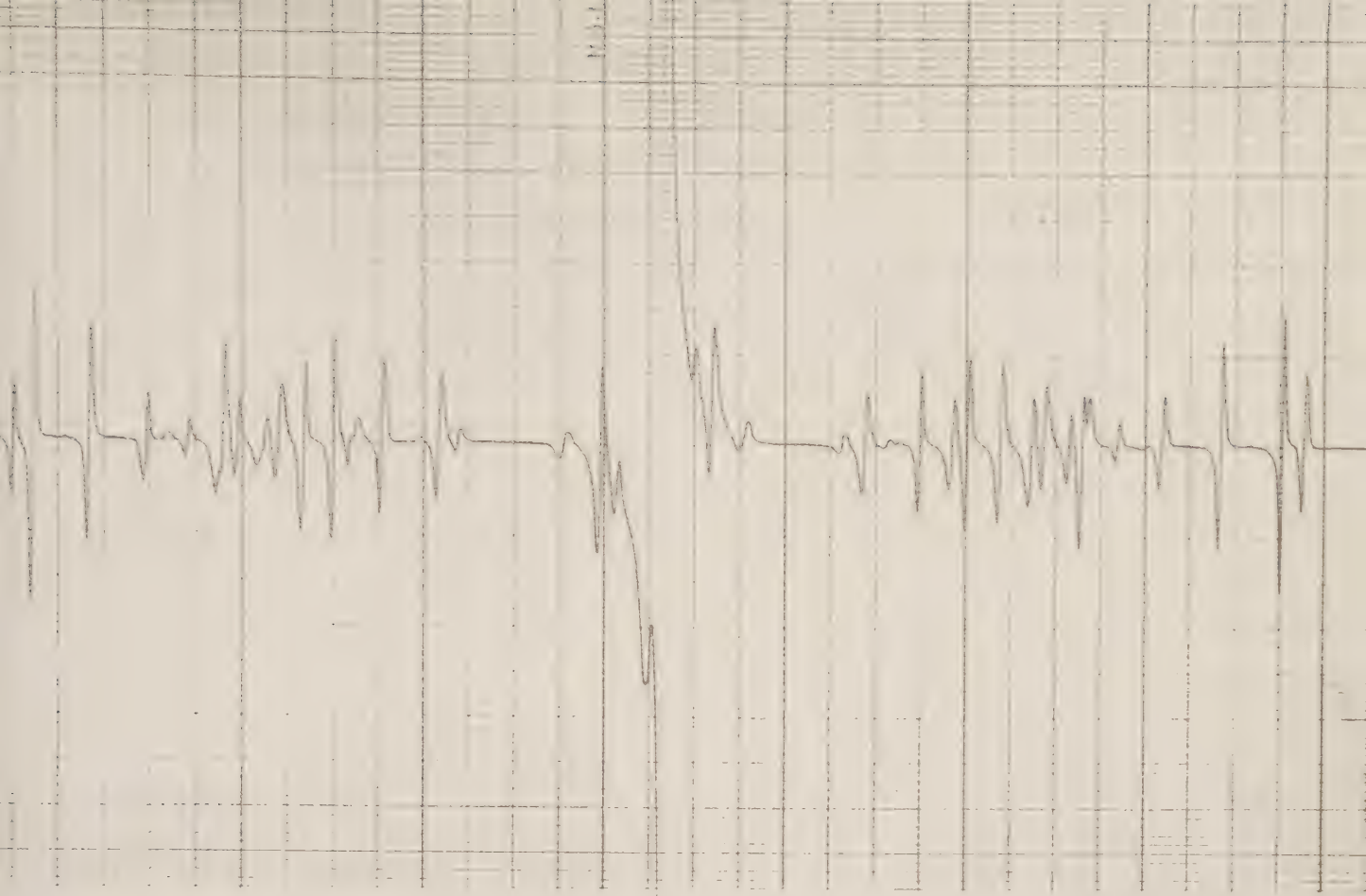
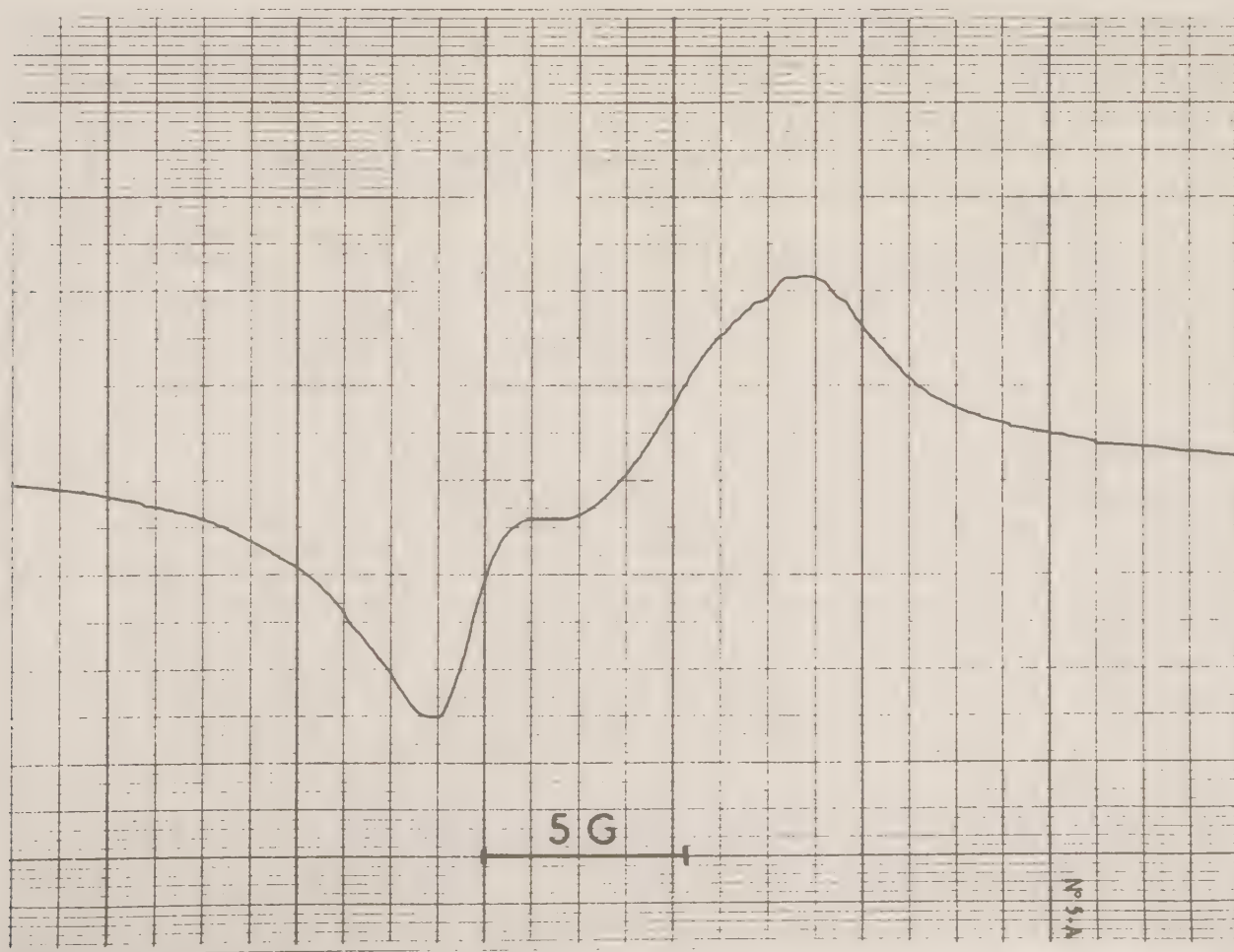
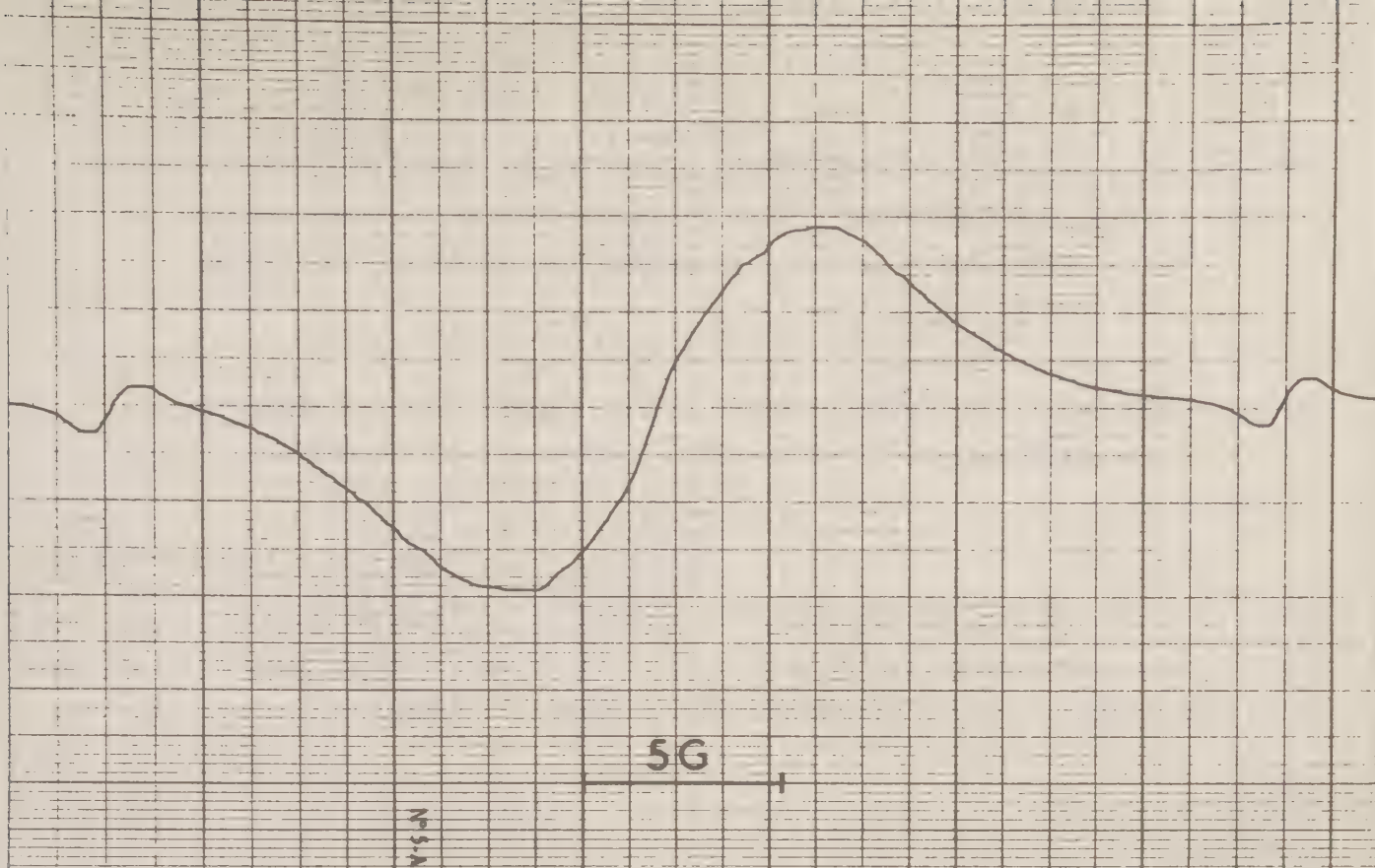


Figure 7 : Spectre d'absorption d'un monocristal du sel TCNQ-Morpholinium préparé avec un excès de TCNQ

Spectre d'absorption d'un échantillon polycristallin du sel double $(\text{TCNQ}^-)_2 \text{TCNQ} (\text{Morpholinium}^+)_2$



d'ions TCNQ⁻, nous avons déduit l'hypothèse de l'existence d'une symétrie axiale dans les monocristaux ; l'axe de symétrie étant l'axe $\vec{c}$ (c'est à dire l'axe de croissance préférentielle des aiguilles).

La variation du facteur g en fonction de l'angle θ (θ étant l'angle que fait l'axe $\vec{c}$ avec le champ magnétique directeur $\vec{B}_0$) est représentée par la figure (8). Elle conduit à la relation :

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

avec $g_{\parallel} = 2,0024$ et $g_{\perp} = 2,0031$

caractéristique d'une symétrie axiale. Nous avons d'autre part confirmé cette hypothèse par le fait que nous n'observons pas d'anisotropie de g en faisant tourner le cristal autour de son axe $\vec{c}$ perpendiculaire au champ magnétique.

b) TCNQ-Pyridinium

Nous avons également observé une légère anisotropie de g en faisant tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire à ses deux plus grandes faces.

c) Chloranile-Potassium

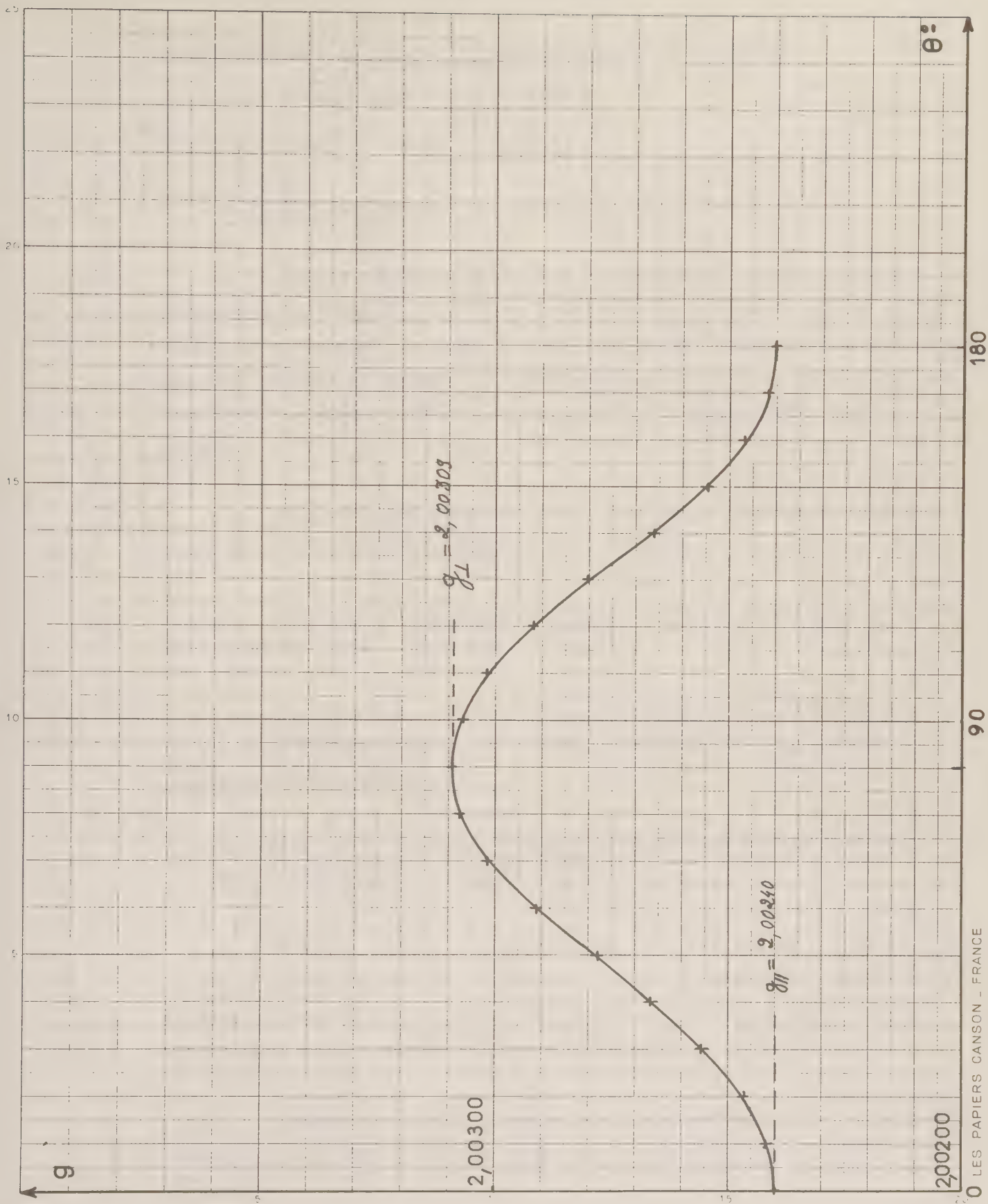
N'ayant aucune donnée cristallographique sur ce sel, nous avons étudié la variation du facteur g au cours d'une rotation du cristal autour d'un axe perpendiculaire à ses deux plus grandes faces.

Nous avons pris pour $\theta = 0$ l'orientation correspondant à la valeur la plus faible du facteur g, c'est à dire $g_{\parallel}$ en émettant l'hypothèse de l'existence d'une symétrie axiale. Ceci nous a permis de définir un axe de symétrie $\vec{c}$. Il se trouve qu'une rotation du cristal autour de cet axe hypothétique $\vec{c}$ perpendiculaire à $\vec{B}_0$ ne révèle pas de variation de g. L'hypothèse de la symétrie axiale semble donc fondée et le choix de l'axe $\vec{c}$ judicieux.

Dans ces conditions la variation de g en fonction de $\theta = (\vec{c}, \vec{B}_0)$

Figure 8 : TCNQ-Potassium

Variation du facteur de décomposition spectroscopique
en fonction de l'orientation du monocristal dans le
champ magnétique à 100°C



représentée par la figure (9) conduit aussi à la relation :

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

avec $g_{\parallel} = 2,0034$ et $g_{\perp} = 2,0081$

d) TCNQ-Morpholinium

Pour le sel de morpholinium du TCNQ, dont le spectre se présente sous la forme d'un doublet, nous avons pris pour valeur de g , la valeur correspondant au champ moyen (c'est à dire la moyenne arithmétique des deux valeurs de champ pour lesquelles se produit le phénomène d'absorption, ces deux valeurs étant déterminées au moyen d'une sonde à protons).

Lorsque l'axe $\vec{c}$ défini dans la IIème partie est parallèle au champ $\vec{B}_0$ nous mesurons $B_1 \text{ moyen} = 3359 \pm 1 \text{ gauss}$.

Lorsque cet axe $\vec{c}$ est perpendiculaire au champ $\vec{B}_0$ nous mesurons alors $B_2 \text{ moyen} = 3357,5 \pm 1 \text{ gauss}$.

Les résultats obtenus laissent entrevoir l'existence d'une anisotropie du facteur g , mais la précision des mesures nous interdit de l'affirmer avec certitude.

3 - VARIATION DE L'INTENSITE DU SIGNAL D'ABSORPTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE-MISE EN EVIDENCE DE L'ETAT TRIPLET

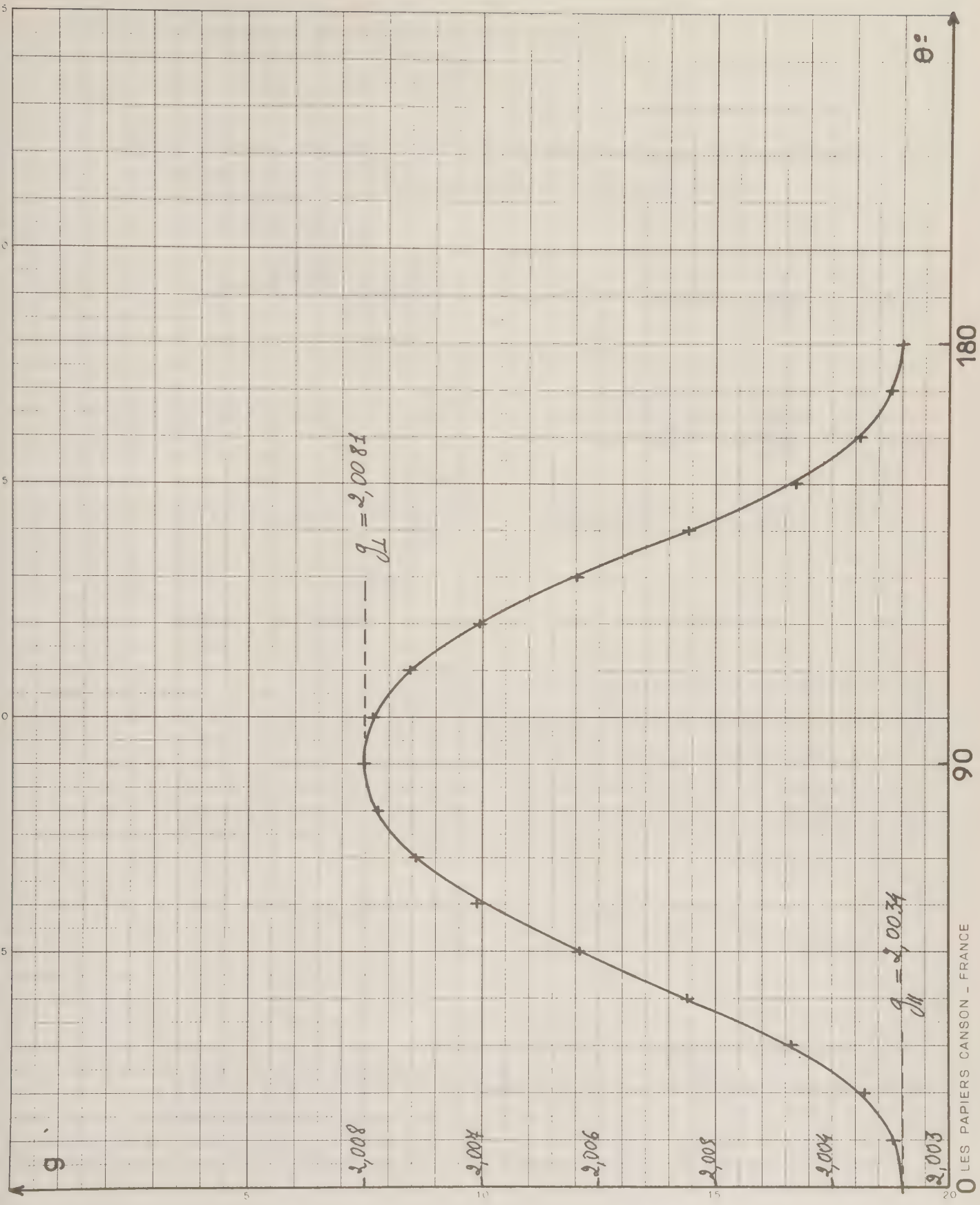
Pour une largeur de raie donnée la variation de l'intensité du signal d'absorption est proportionnelle à la variation de l'amplitude de la dérivée première du signal. Mais lorsque la largeur varie simultanément nous sommes amenés à faire une correction.

Considérons la raie d'absorption d'un monocristal. Nous pouvons admettre que ce signal est de forme Lorentzienne ce qui correspond à l'équation :

$$J(x) = \frac{A}{B + x^2}$$

Figure 9 : Chloranile-Potassium

Variation du facteur de décomposition spectroscopique
en fonction de l'orientation du monocristal dans le
champ magnétique à la température ambiante .



L'intensité du signal est définie par :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} J dx = K_1 \frac{A}{\sqrt{B}}$$

Nous observons à l'enregistrement la dérivée du signal d'absorption qui a pour amplitude a et pour largeur l .

$$\text{or } J' = \frac{-2 Ax}{(B + x^2)^2}$$

$$J'' = \frac{2 A \left[(B + x^2)^2 - 4x^2 \right]}{(B + x^2)^3} \rightarrow J'' = 0 \text{ pour } x = \pm \sqrt{\frac{B}{3}}$$

la largeur de raie est donc : $l = 2 \sqrt{\frac{B}{3}}$

$$\text{l'amplitude de la dérivée 1ère : } a = 2 \frac{2A \sqrt{\frac{B}{3}}}{(B + \frac{B}{3})^2} = \frac{A}{4(\frac{B}{3})^{\frac{3}{2}}}$$

$$\text{or } I = K_1 \frac{A}{\sqrt{B}} = K_1 \frac{a \cdot 4 \left(\sqrt{\frac{B}{3}}\right)^3}{\sqrt{\frac{B}{3}}} = K_1 \frac{a}{\sqrt{\frac{B}{3}}} (2 \sqrt{\frac{B}{3}})^2 = K a l^2$$

soit : $I = K a l^2$

Nous avons par cette méthode déterminé la variation relative de l'intensité du signal d'absorption de nos monocristaux. Dans tous les cas nous avons cherché à explorer le domaine de températures le plus étendu possible. Les limites sont liées d'une part à la sensibilité du spectrographe et d'autre part aux conditions de destruction du produit étudié.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) TCNQ-Potassium

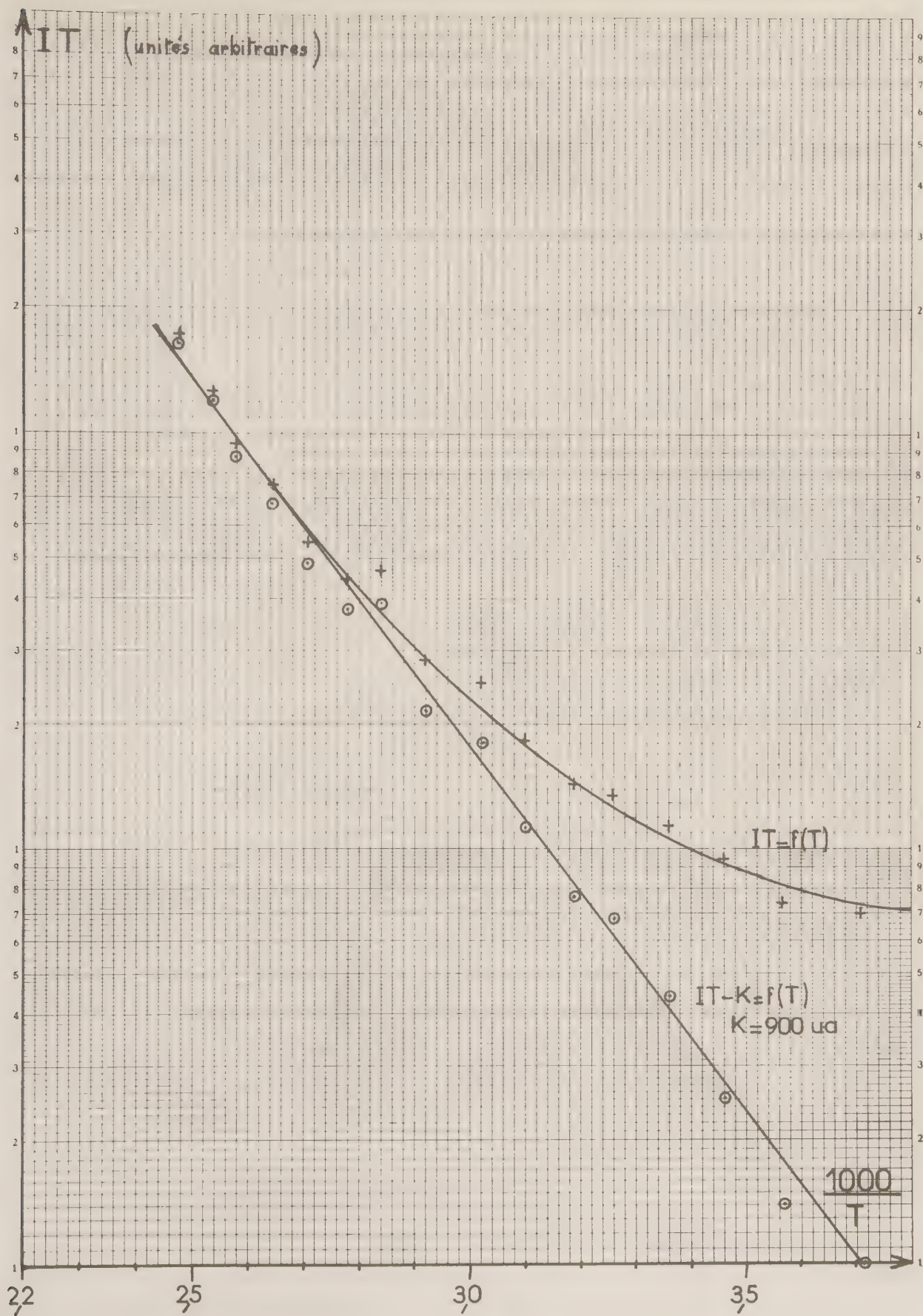
La variation du produit IT de l'intensité du signal par la température en fonction de l'inverse de la température est représentée par la figure (10).

L'équation de cette courbe peut s'écrire sous la forme :

$$I = \frac{1}{T} (K_1 e^{-\frac{E}{kT}} + K_2)$$

Figure 10 : TCNQ-Potassium

Variation du produit de l'intensité du signal d'absorption par la température en fonction de l'inverse de la Température



K_1 et K_2 étant des constantes

k : constante de Boltzman

E est l'énergie d'activation dont la valeur expérimentale est :

$$E = 0,35 \text{ eV}$$

Il semblerait donc qu'il existe deux espèces de centres dans le sel TCNQ-Potassium.

- Les uns dont l'intensité du signal correspondant suit la loi de Curie en $\frac{1}{T}$
- Les autres dont l'intensité du signal varie en $\frac{1}{T} e^{-\frac{E}{kT}}$

L'existence de deux espèces de centres paramagnétiques avait d'ailleurs été observée sur le complexe chloranile-p-phénylènediamine (26) et confirmée par l'obtention simultanée à basse température des deux signaux correspondants.

- La première espèce pourrait représenter les impuretés.
- La deuxième espèce, selon la théorie de Rose-Innes (5), correspond à des entités de spin 1 dues à un fort couplage entre spins $\frac{1}{2}$

b) TCNQ-Pyridinium

La variation du produit IT en fonction de l'inverse de la température, représentée par la figure <11> conduit à la relation :

$$I = \frac{1}{T} K \exp + \frac{E}{kT}$$

cette variation nous conduit donc à l'hypothèse d'un état triplet paramagnétique d'énergie inférieure à celle de l'état singulet diamagnétique, la valeur expérimentale de l'énergie d'activation étant :

$$E = 0,0022 \text{ eV}$$

c) Chloranile-Potassium

La variation du produit IT en fonction de l'inverse de la température, représentée par la figure <12>, présente à une température

Figure 11 : TCNQ-Pyridium

Variation du produit de l'intensité du signal d'absorption par la température en fonction de l'inverse de la température

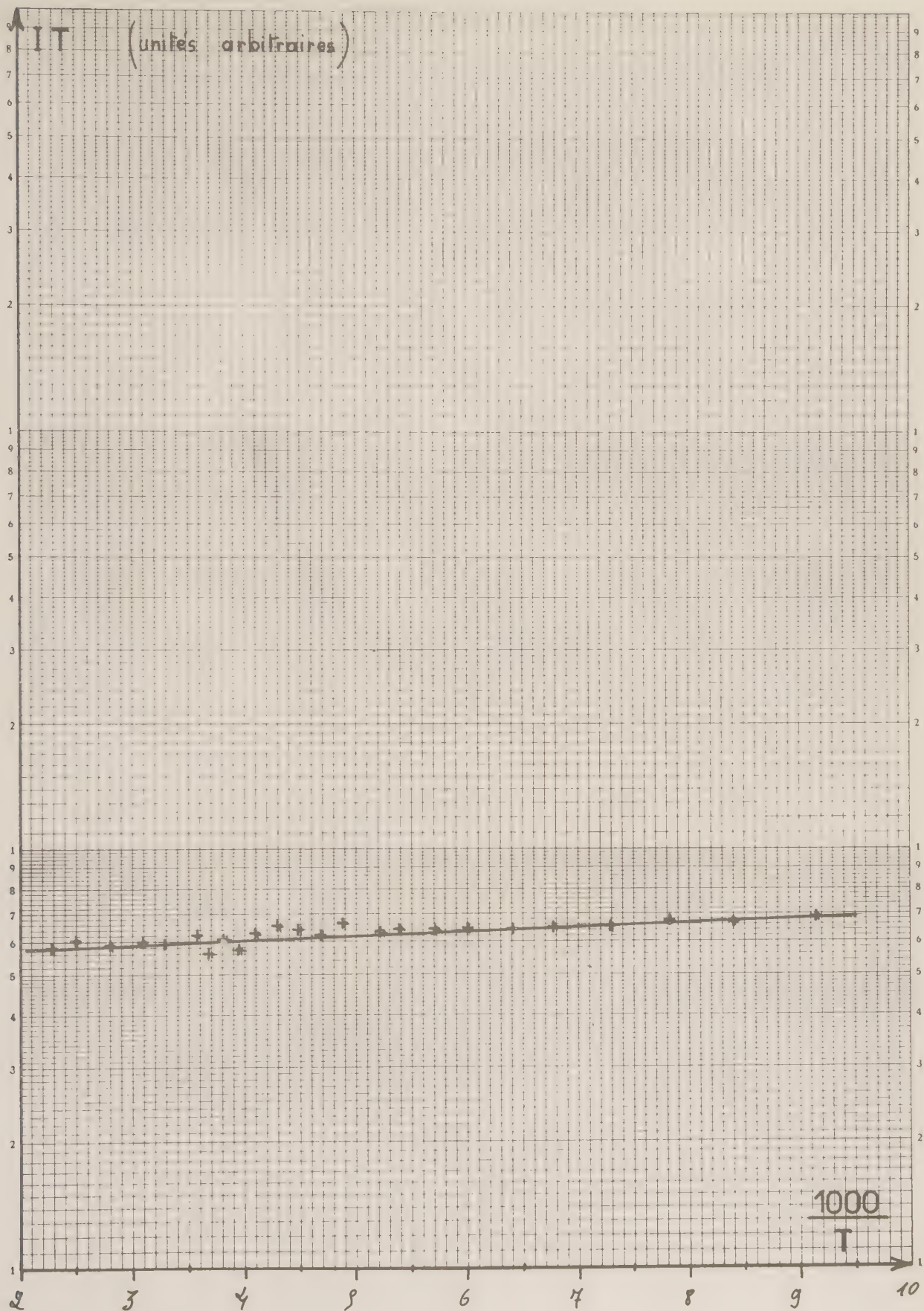
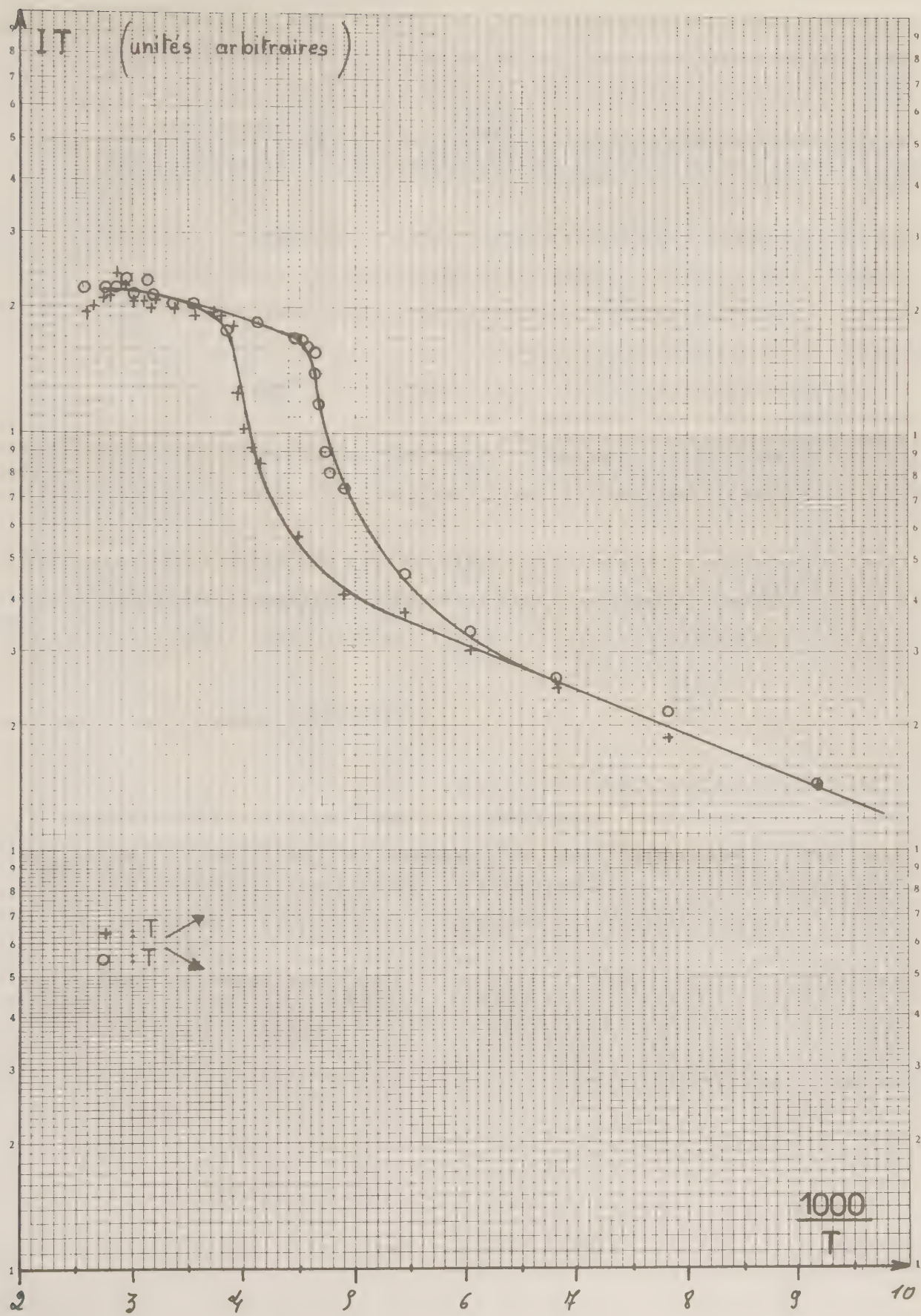


Figure 12 : Chloranile-Potassium

Variation du produit de l'intensité du signal d'absorption par la température en fonction de l'inverse de la température



de l'ordre de 210 - 260°K, une très large discontinuité, liée à un phénomène d'hystérésis d'ailleurs déjà observé par G. Weill et Coll..(18). Ces auteurs travaillaient sur des poudres. Ils déduisaient la variation de l'intensité du signal de la variation corrigée de l'amplitude de la dérivée première, la correction étant prévue pour un signal Lorentzien.

Comme nous l'avons montré, le composé présente une forte anisotropie de g. La correction n'est donc pas valable pour la poudre et il faut nécessairement travailler sur un monocristal pour avoir des résultats quantitatifs. Il se trouve que les résultats qu'ils obtenaient rendaient malgré tout compte, qualitativement, du phénomène.

A basse température la variation est exponentielle ce qui nous conduit à admettre l'existence d'un état triplet accessible thermiquement :

$$I = \frac{1}{T} K \exp - \frac{E}{kT}$$

où E est l'énergie d'activation dont la valeur expérimentale ($E = 0,010 \text{ eV}$) est sensiblement différente de celle annoncée par Weill et Coll..(0,05 eV).

d) TCNQ- Morpholinium

C'est le composé pour lequel nous avons signalé l'observation, à la température ambiante, de deux raies. Ceci laisse déjà prévoir l'existence d'un état triplet. Les mesures de la variation de l'intensité du signal en fonction de la température, effectuées sur chacune des composantes (figure <13>) conduisent à la relation :

$$I = \frac{1}{T} K \exp - \frac{E}{kT}$$

avec $E = 0,345 \text{ eV}$.

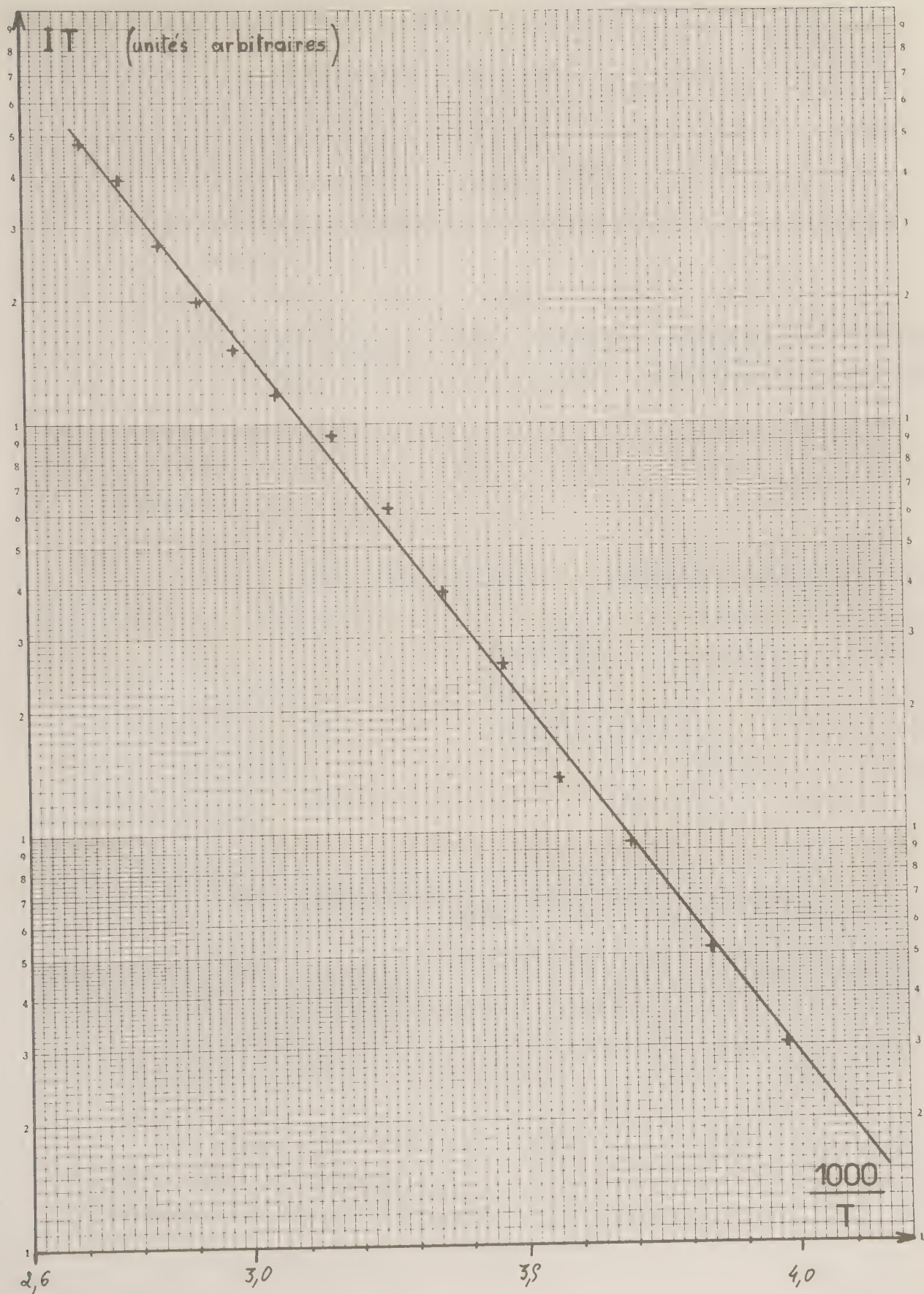
Nous sommes donc bien en présence de l'état triplet accessible thermiquement.

e) Autres composés

Pour les composés TCNQ-Li, TCNQ-PPD, TCNQ-TMPD, nous avons pu

Figure 13 : TCNQ-Morpholinium

Variation du produit de l'intensité du signal d'absorption par la température en fonction de l'inverse de la température



étudier la variation du signal en fonction de la température.

L'intensité du signal est obtenue par double intégration de la fonction représentant la dérivée du signal d'absorption de la poudre.

Les résultats sont représentés sur la figure (14). Ils sont difficilement exploitables, mais montre un écart certain par rapport à la loi de Curie.

4 - ETUDE DE LA FORME DU SIGNAL D'ABSORPTION : INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU MONOCRISTAL DANS LE CHAMP DIRECTEUR - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les entités de spin 1, dues à un couplage fort entre deux spins $\frac{1}{2}$, peuvent également être le siège de fortes interactions dipolaires magnétiques entre ces deux spins $\frac{1}{2}$.

Ces interactions dipolaires entraîneront une décomposition anisotrope des niveaux d'énergie en champ nul ce qui conduit à l'observation d'un spectre à deux raies dont la séparation d_0 varie avec l'orientation du cristal dans le champ magnétique directeur. Lorsque nous introduisons simultanément le phénomène d'échange du type de Markov, avec une fréquence ν_e croissante fonction de la température, nous observons un élargissement de chacune des deux raies et leur rapprochement jusqu'au moment où elles se confondent.

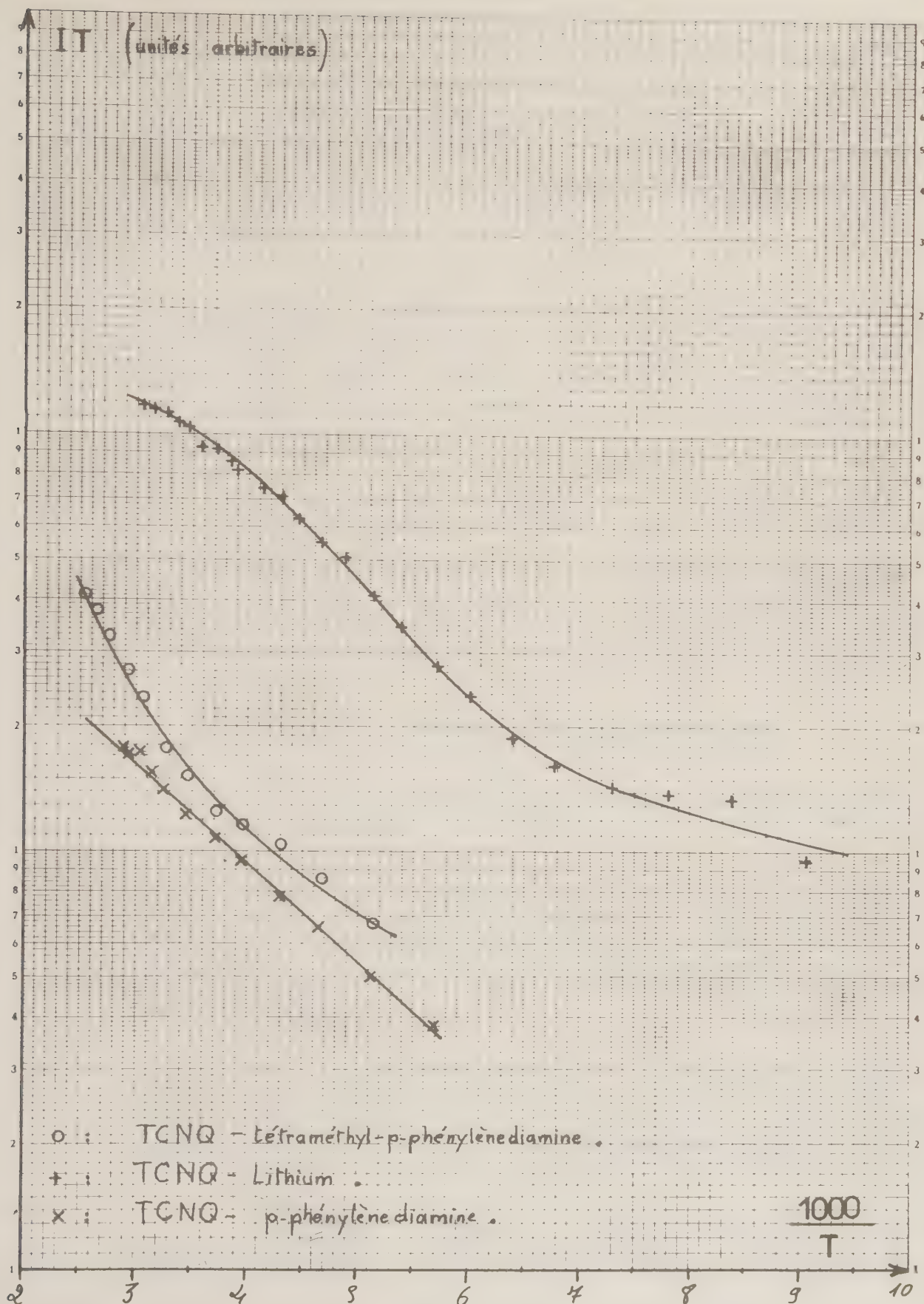
Cette première zone est caractéristique d'un échange faible.

Puis lorsque ν_e continue à croître les deux raies se confondent en une raie unique d'intensité double, puis cette raie se rétrécit jusqu'à la valeur intrinsèque de la largeur de raie. Cette deuxième zone est alors caractéristique d'un échange fort.

Comme nous l'avons montré dans la première partie de ce travail, les transitions "interdites" $\Delta M = \pm 2$ deviennent possibles dans certains cas notamment lorsqu'il existe de fortes interactions dipolaires.

Figure 14 : Autres composés

Variation du produit de l'intensité du signal d'absorption par la température en fonction de l'inverse de la température



Dans le cas de l'échange faible, ces interactions dipolaires ne sont pas moyennées à zéro et il est alors possible d'observer, en même temps que le doublet correspondant aux transitions $\Delta M = \pm 1$, une raie d'absorption en champ moitié correspondant aux transitions $\Delta M = \pm 2$.

Dans le cas de l'échange fort, la probabilité d'observer de telles transitions $\Delta M = \pm 2$ devient nulle.

Chesnut et Phillips (15) ont d'ailleurs confirmé cette théorie par leurs expériences effectuées sur les sels de Césium, de triphénylphosphonium et de triphénylarsonium du TCNQ. Les spectres à deux raies obtenus à basse température évoluent en effet, lorsque la température croît, vers un spectre à une raie unique.

Ceci nous a permis de séparer notre étude en deux parties :

- Cas du sel de morpholinium du TCNQ présentant un spectre à deux raies.
- Cas du sel de potassium du TCNQ, ainsi que des sels TCNQ-pyridinium et chloranile-potassium présentant un spectre à une seule raie.

A - CAS D'UN ECHANGE FAIBLE : LE SEL TCNQ-MORPHOLINIUM

1) Variation de la séparation des raies avec l'orientation du cristal dans le champ magnétique

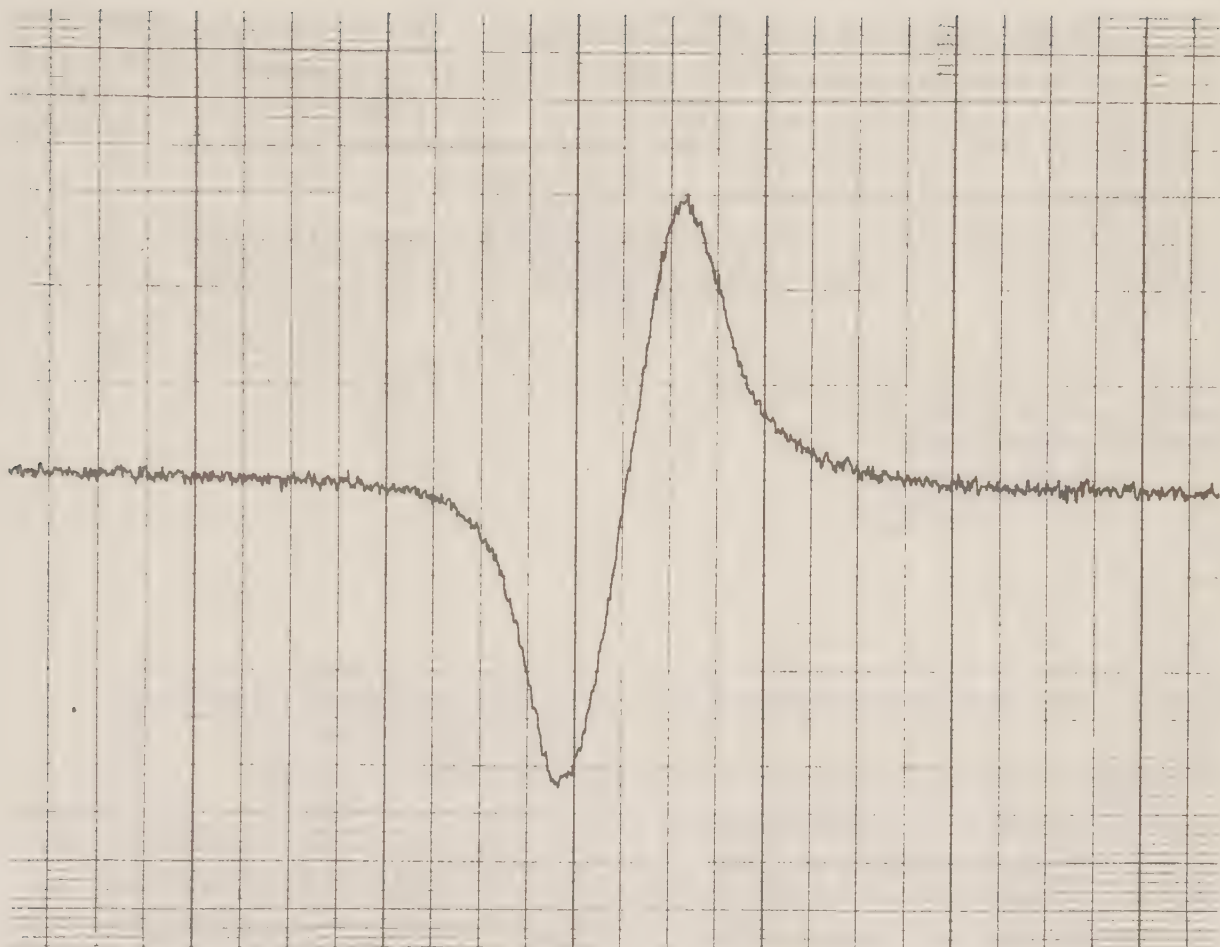
Dans tout le domaine de température considéré (-30°C à $+100^{\circ}\text{C}$), le spectre d'absorption se présente sous forme d'un doublet dont la séparation des deux raies varie avec l'orientation du cristal dans le champ magnétique directeur.

Nous avons également observé en champ moitié les transitions $\Delta M = \pm 2$ (figure (15)). Comme nous ne connaissions pas les orientations des axes cristallographiques, nous avons opéré de la façon suivante.

Nous avons fait tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire à ses deux plus grandes faces (rotation θ) et également autour d'un

Figure 15 : TGNQ-Morpholinium

Observation des transitions $\Delta M = +2$ en champ moitié



axe perpendiculaire à l'axe de rotation précédent (rotation γ).

Ce système de rotations est représenté par la figure <16>.

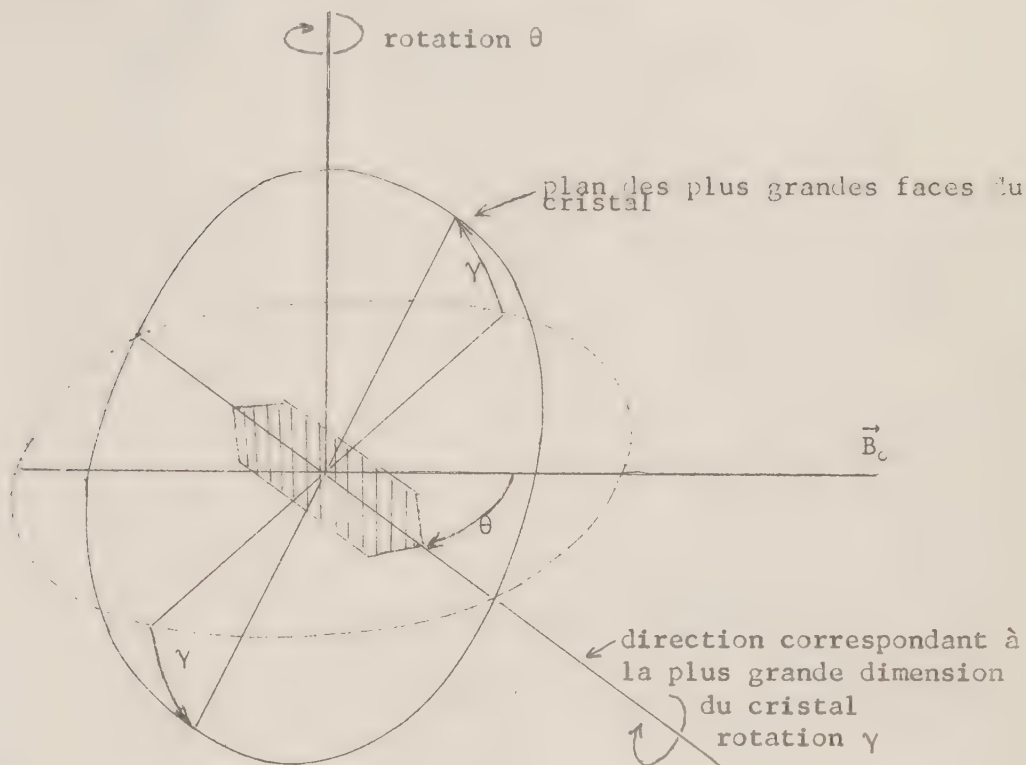


Figure 16 : Orientation du monocristal TCNQ-morpholinium dans le champ magnétique directeur

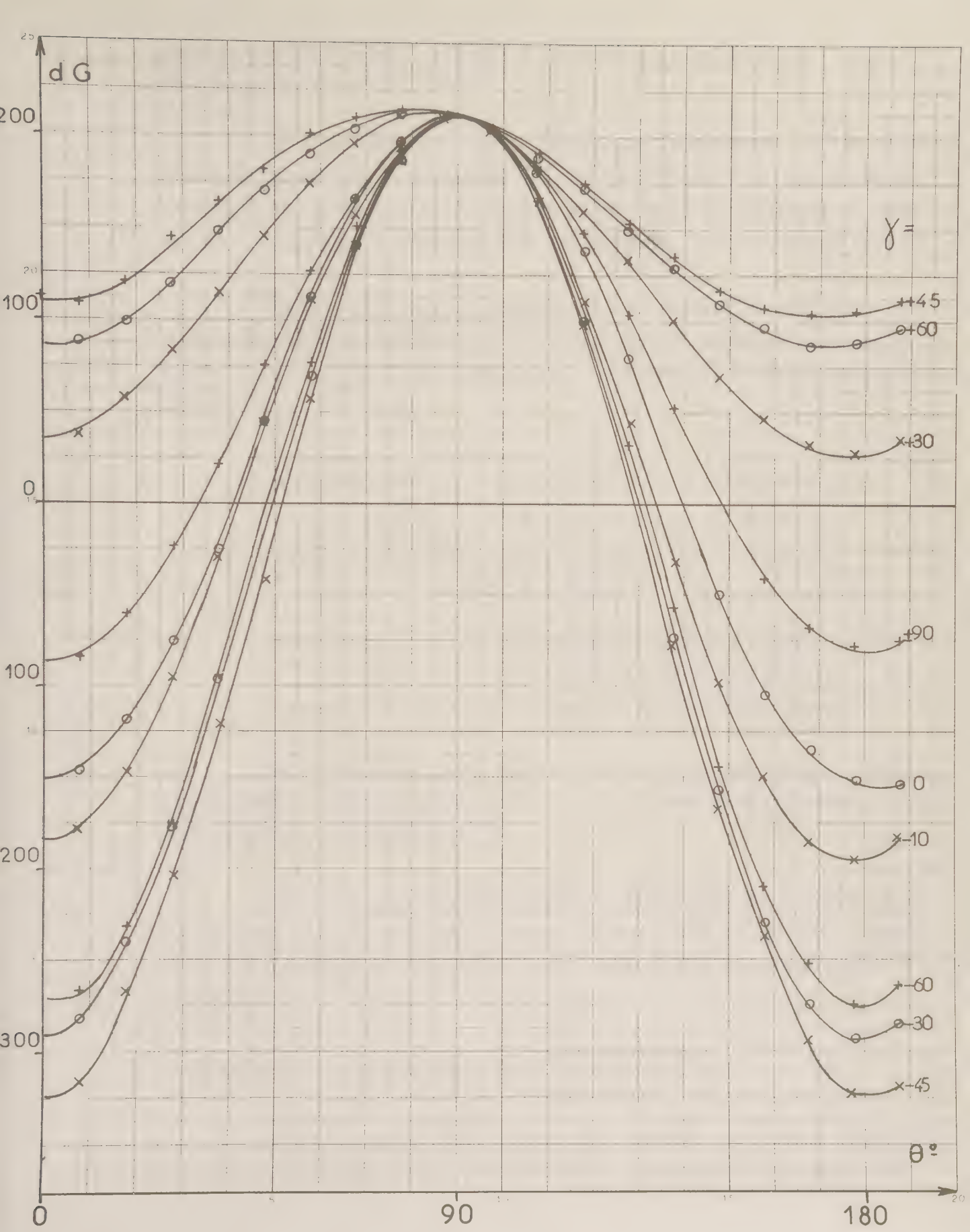
Un tel système nous permettra donc pour une valeur donnée de l'angle γ que nous déterminerons expérimentalement, d'orienter l'axe $\vec{c}'$ non repéré du cristal parallèlement à $\vec{B}_0$ pour $\theta = \theta_1$ et perpendiculairement à $\vec{B}_0$ pour $\theta = \theta_1 + \frac{\pi}{2}$.

Nous avons pris par la suite $\theta_1 = 0$.

Nous traçons le réseau de courbes $d = f(\theta, \gamma)$ que représente la figure <17>. Ce réseau de courbes indique que pour la valeur $\gamma = -45^\circ$, l'axe $\vec{c}'$ du cristal se déplace dans un plan horizontal parallèle à $\vec{B}_0$. En effet pour cette valeur de γ , nous obtenons pour $\theta = 0$, la séparation

Figure 17 : TCNQ-Morpholinium

Variation de la séparation d des deux raies du doublet
en fonction de l'orientation du cristal dans le champ
magnétique à la température ambiante



maximum des deux raies. L'angle θ représente alors vraiment l'angle $(\vec{c}', \vec{B}_0)$.

Dans ce cas ($\gamma = -45^\circ$) l'allure de la courbe $d = f(\theta)$ correspond sensiblement à la variation : $d = K(1 - 3 \cos^2 \theta)$. La dépendance angulaire de la décomposition anisotrope des niveaux d'énergie en champ nul dans ce cristal correspond donc sensiblement à une symétrie axiale.

Si B_1 et B_2 sont respectivement les valeurs de champ pour lesquelles se produit le phénomène d'absorption correspondant aux deux fréquences ν_1 et ν_2 , nous pouvons résumer les résultats dans le tableau suivant :

$:(\vec{c}', \vec{B}_0):$	B_1 gauss	B_2 gauss	d gauss
0	3520 ± 1	3198 ± 1	322 ± 2
90	3251 ± 1	3464 ± 1	213 ± 2

Les mesures de champ ont été faites par mesure de la fréquence de résonance nucléaire des protons de l'eau d'un échantillon placé dans le même champ que le monocristal.

Nous remarquons en résumé que la séparation des niveaux d'énergie en champ nul est très importante. Ce qui donne une idée de l'importance des interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$ responsables de cette décomposition.

2) Variation de la largeur de raie avec l'orientation

En utilisant le même système de repérage, nous avons étudié en fonction de l'orientation, la variation de largeur de l'une des raies,

les deux raies ayant même largeur. Nous avons obtenu le réseau de courbes $l = f(\theta, \gamma)$ représenté par la figure (18).

Nous retrouvons bien que, pour $\gamma = -45^\circ$, θ correspond réellement à l'angle $(\vec{c}', \vec{B}_0)$. Cette courbe particulière présente une périodicité de π . Les valeurs extrêmes de la largeur de raie sont :

$$l_{\min} \simeq 300 \text{ milligauss}$$

$$l_{\max} \simeq 1900 \text{ milligauss}$$

Nous sommes donc en présence d'un élargissement anisotrope très important de la raie d'absorption dû :

- soit à des interactions dipolaires magnétiques entre entités de spin 1
- soit à des interactions hyperfines.

Dans l'un et l'autre cas, en respectant la symétrie axiale du monocristal l'élargissement conduit à une loi de variation en $\sqrt{\sum_{j,k} (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2}$ (Van Vleck (11)) présentant deux minimums dans une période de π . Même si la largeur de raie est de plus conditionnée par l'échange, ce qui, comme nous le verrons par la suite, se produit dans ce composé, nous avons vérifié que l'allure générale de la variation garde les mêmes caractéristiques.

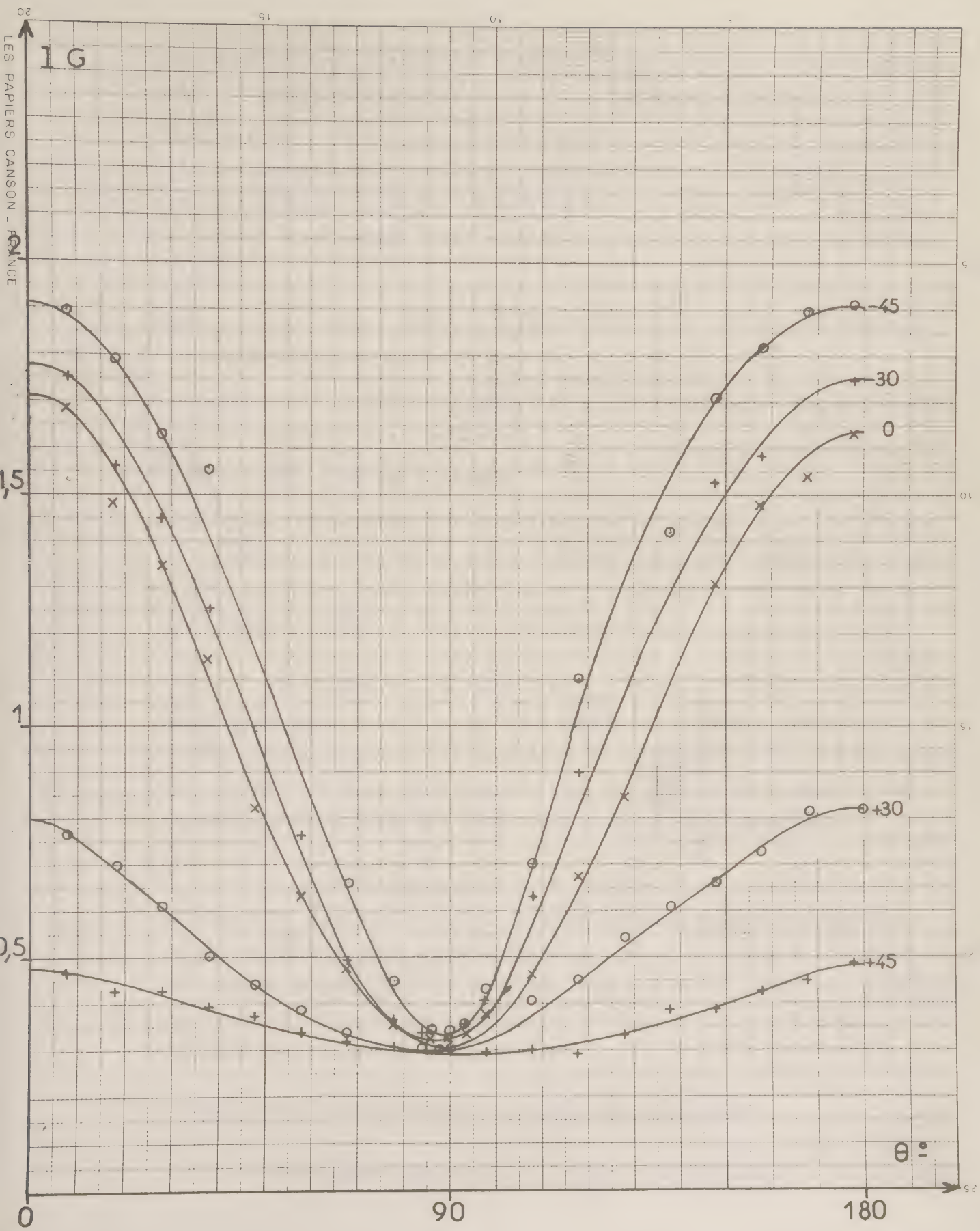
De telles causes d'élargissement ne peuvent donc pas représenter seules le phénomène observé.

Nous avons donc été amenés à introduire l'hypothèse de l'existence de deux motifs d'orientation légèrement différente dans la maille cristalline. Ces deux motifs ayant alors des valeurs différentes du facteur g donneront lieu au phénomène de résonance dans des champs magnétiques légèrement différents. Tant que cette différence de champ est inférieure à la largeur de raie, nous observons une raie inhomogène qui en fait est l'enveloppe des deux raies homogènes.

.../...

Figure 18 : TCNQ-Morpholinium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique à la température ambiante



Nous avons donné (figure <19>) une interprétation qualitative de ce phénomène. Considérons deux motifs qui pour une orientation donnée du cristal présentent deux valeurs légèrement différentes de g :

Pour les angles $\theta = 0$, $\theta = \frac{\pi}{2}$ pour lesquels nous mesurons en fait les valeurs moyennes de $g_{//}$ et de $g_{\perp}$, la différence Δg est nulle.

Cette différence passe par un maximum pour $\theta = \frac{\pi}{4}$ et $\theta = \frac{3\pi}{4}$.

La courbe représentant cette variation fictive de Δg a donc une période de $\frac{\pi}{2}$

Supposons que chaque raie prise individuellement présente un élargissement dipolaire ou hyperfin (27)

- Pour $\theta = 0 \rightarrow \Delta g = 0$ la largeur l de la raie inhomogène est alors celle d'une des deux raies homogènes.
- Pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ il en est de même.
- Pour des orientations intermédiaires telles que $\theta = \frac{\pi}{4}$ et $\theta = \frac{3\pi}{4}$ pour lesquelles Δg atteint sa valeur maximum, la largeur de la raie inhomogène est alors conditionnée plus par la séparation des raies que par la largeur propre de chaque raie homogène.

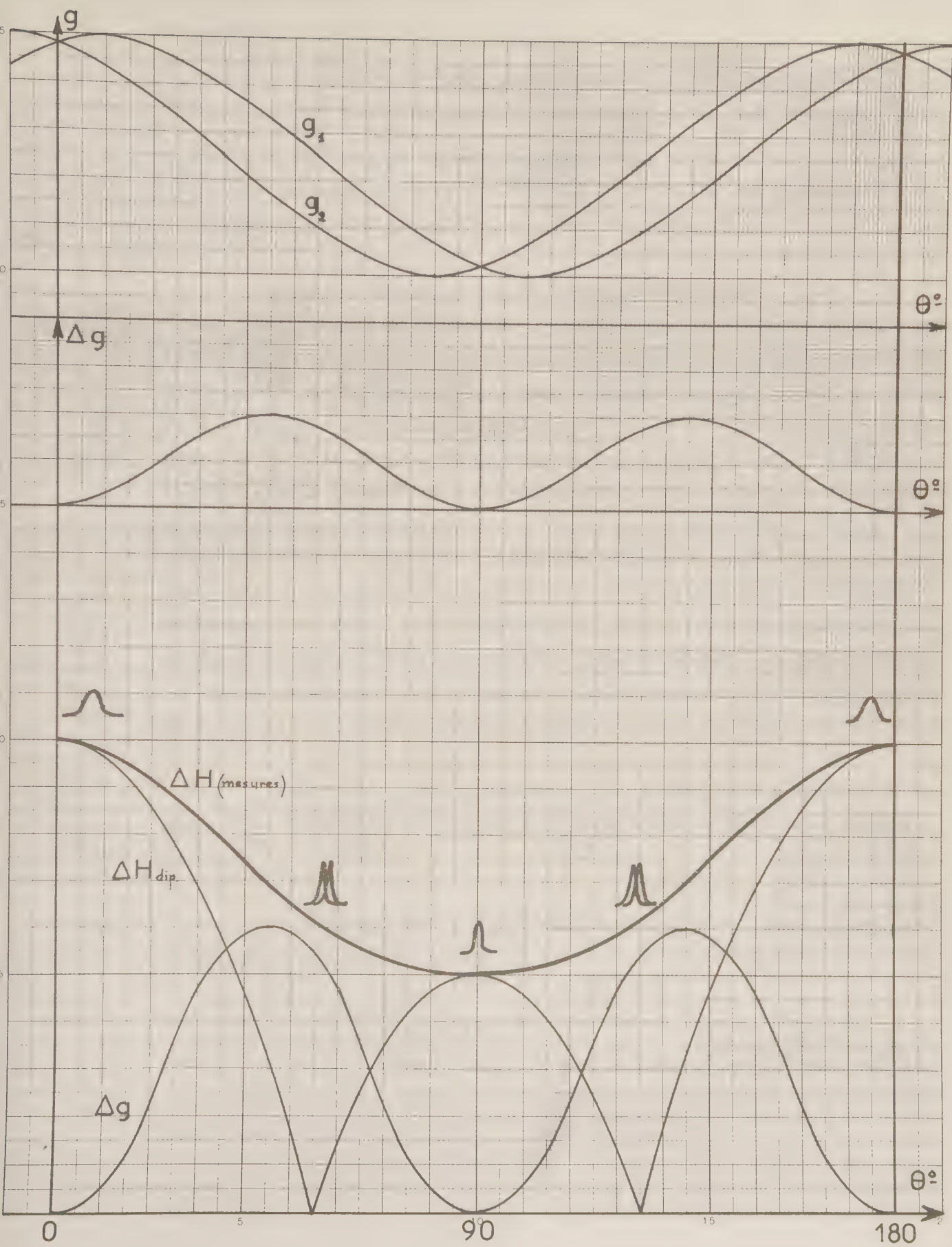
En ajustant le paramètre $\Delta g_{\max}$, c'est à dire en faisant varier les orientations relatives des deux motifs de la maille cristalline, nous pourrions obtenir une loi de variation de la largeur de la raie inhomogène ne présentant plus qu'un minimum pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ et ainsi arriver à une courbe proche de celle que nous avons obtenue expérimentalement.

Une telle anisotropie de largeur avait été observée par G. Berthet (28) dans une étude sur le diphénylpicrylhydrazyl (D.P.P.H.). La courbe de variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal présente également une périodicité de π . Cette variation peut également s'expliquer par l'existence de deux motifs d'orientation différente dans la maille cristalline.

3) Influence de la température sur la largeur de raie

Nous avons reporté sur la figure <20> la variation de la largeur

Figure 19 : Interprétation qualitative de la variation de largeur de raie du sel TCNQ-Morpholinium en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique



de raie en fonction de l'inverse de la température pour trois orientations déterminées $\left[\theta = (\vec{c}', \vec{B}_0) = 0^\circ, 45^\circ \text{ et } 90^\circ \right]$.

- Pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ nous pouvons admettre, comme nous l'avions dit précédemment, que nous mesurons la largeur de la raie homogène ($\Delta g = 0$).
- Pour $\theta = 90^\circ$ nous observons une diminution de la largeur de raie lorsque la température croît de -30°C à $+70^\circ\text{C}$ puis une augmentation de la largeur de $+70^\circ\text{C}$ à $+100^\circ\text{C}$.

Cette observation est en contradiction avec la théorie de Chesnut qui d'après la relation : $\gamma (\Delta B - \Delta B_0) = \frac{\nu_0}{\sqrt{3}}$, prévoit une augmentation de la largeur de raie lorsque ν_0 croît, c'est à dire lorsque la température croît. Nous devons donc admettre que nous sommes en présence de très faibles interactions d'échange du type de Markov, ce qui semble justifié du fait de la très grande séparation des niveaux d'énergie. Le fait que la séparation d des deux raies reste invariante dans tout le domaine de températures exploré confirme cette hypothèse. Chaque raie d'absorption doit donc être considérée individuellement. Dans ce cas il est logique d'admettre que chaque raie est rétrécie par un processus d'échange Gaussien. A des températures plus élevées commencerait à intervenir le processus d'élargissement du type de Markov, ce qui expliquerait la légère croissance de la largeur de raie observée à des températures supérieures à 70°C pour certaines orientations.

Notons que pour des températures inférieures à 70°C la variation de la largeur de raie pour différentes orientations est exponentielle.

Ceci nous permet d'attribuer à la fréquence caractéristique d'échange une loi de la forme :

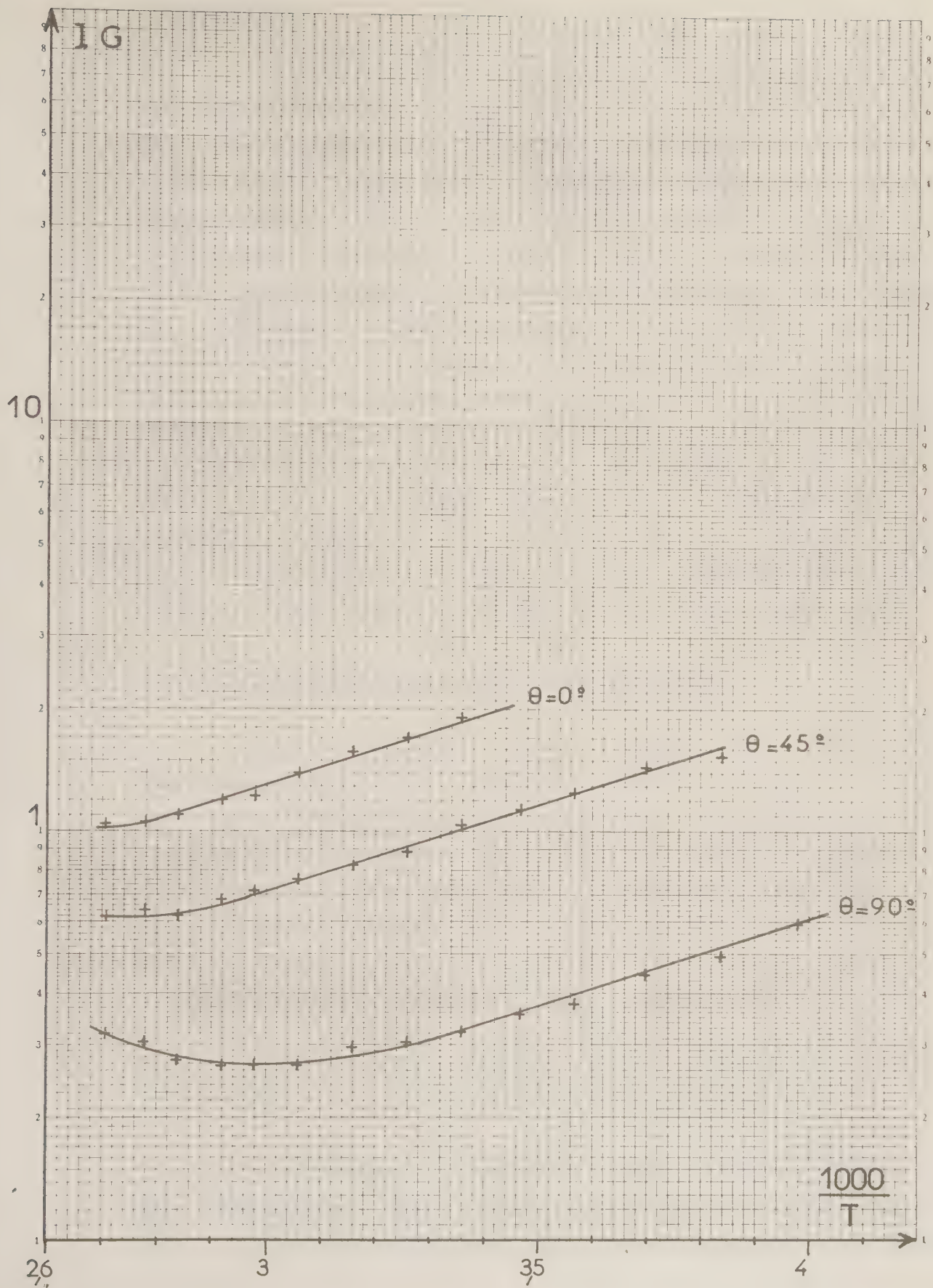
$$\nu_0 = \nu_0 \exp - \frac{J}{kT}$$

où k : cte de Boltzmann

J : énergie d'activation de valeur expérimentale $J = 0,085 \text{ eV}$. Cette énergie d'activation est très inférieure à celle qui intervient dans l'excitation thermique de l'état triplet.

Figure 20 : TCNQ-Morpholinium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'inverse de la température pour différentes orientations du cristal dans le champ magnétique



4) Conclusion

Le comportement du sel TCNQ- Morpholinium échappe à l'analyse faite par Chesnut et coll... Les faits nouveaux que nous avons mis en évidence sont essentiellement la constance de la séparation des deux raies en fonction de la température, la très grande anisotropie de largeur de chacune des deux raies du doublet pour une température donnée et le rétrécissement de chaque raie lorsque la température augmente à partir de -30°C , rétrécissement que nous avons lié à un échange de type Gaussien, que les précédents auteurs n'avaient pas mis en évidence. L'observation d'un élargissement pour certaines orientations, lorsque la température croît vers des valeurs suffisamment élevées proches de la décomposition du produit, laisse toutefois supposer l'évolution vers un comportement identique à celui prévu par Chesnut et Coll ; leurs résultats expérimentaux, relatifs à une seule orientation et à un domaine restreint de températures ($+80^{\circ}\text{C}$, $+140^{\circ}$), sont incomplets. Ceci explique que l'essentiel du phénomène ne leur soit pas apparu expérimentalement, d'ailleurs, ils travaillaient à la limite de la destruction du produit.

B - CAS D'UN ECHANGE FORT : LE SEL TCNQ-POTASSIUM

Dans le domaine de température exploré (20°C à 150°C) le spectre d'absorption se présente sous forme d'une raie unique dont la largeur varie avec l'orientation du monocristal dans le champ magnétique et également avec la température. Dans ce cas nous n'avons pas observé les transitions $\Delta M = \pm 2$ en champ moitié (la probabilité étant nulle en présence d'un échange fort).

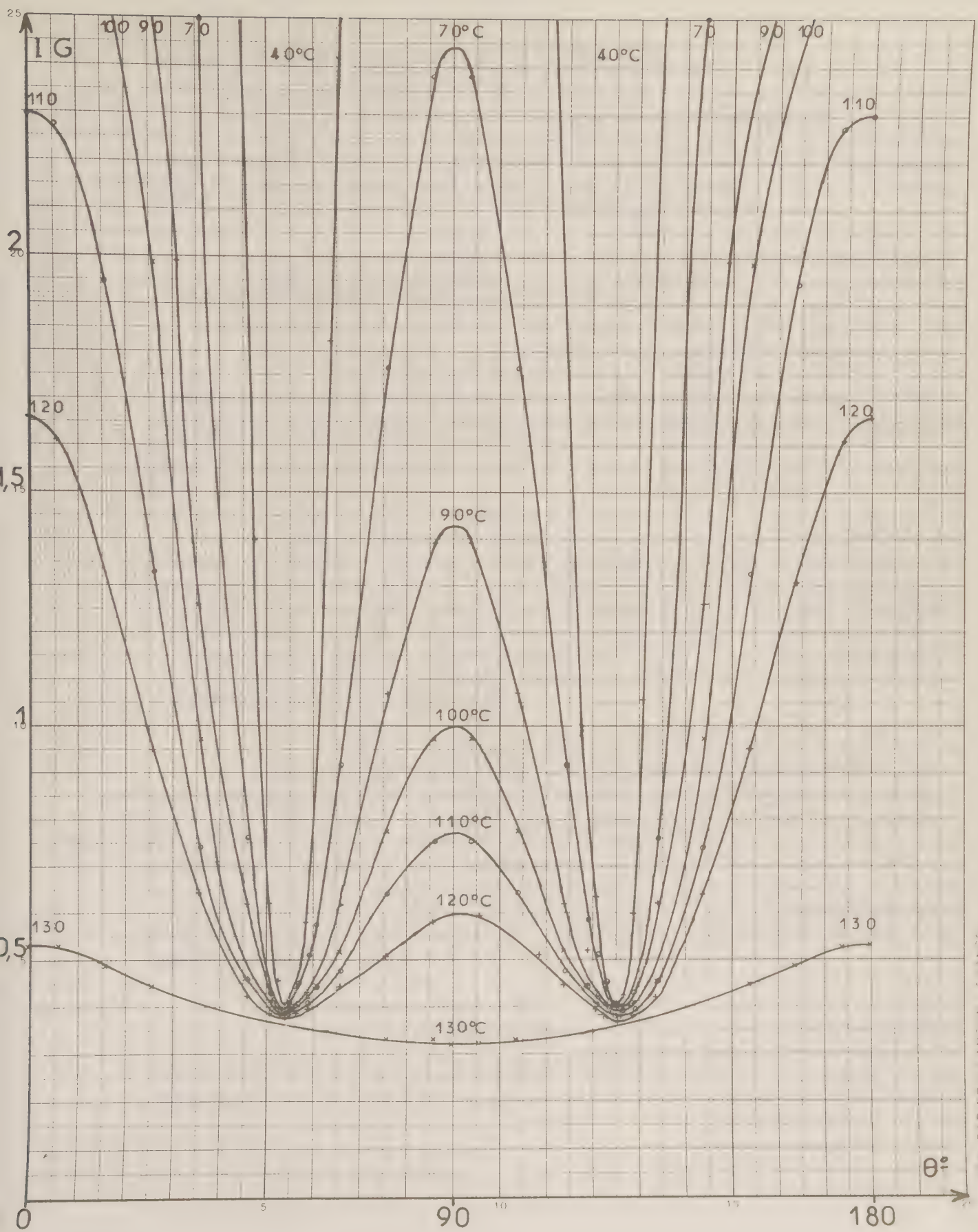
1) Variation de la largeur de raie avec l'orientation

Dans ce cas nous avons pu identifier l'axe de symétrie $\vec{c}$ comme étant l'axe de croissance du cristal (IIème partie).

Nous pouvons donc repérer directement l'angle $\theta = (\vec{c}, \vec{B}_0)$ et nous avons également vérifié que les courbes de variation de largeur de raie, représentées par la figure <21>, étaient indépendantes de l'angle γ

Figure 21 : TCNQ-Potassium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique pour diverses températures



ce qui confirme l'existence de la symétrie axiale.

Du réseau de courbes de la figure <21> nous déduisons qu'à la température ambiante le signal d'absorption d'un monocristal n'est observable que pour une orientation bien déterminée $\theta = 55^\circ$.

Pour d'autres orientations le signal à une largeur telle qu'il n'est plus détectable par le spectrographe.

Cette très grande anisotropie de largeur permet d'expliquer la forme presque symétrique du signal de la poudre, forme totalement différente de celle établie théoriquement par Searl dans le cas d'une poudre polycristalline dont chaque grain présente une symétrie axiale.

En effet dans l'ensemble des grains cristallins orientés au hasard, ne donneront un signal observable que ceux dont l'orientation sera voisine de $\theta = 55^\circ$. Le signal de poudre aura donc une forme lorentzienne au centre (forme du signal d'un monocristal) et des ailes très étendues dues à la contribution des raies larges des grains ayant une orientation différente de $\theta = 55^\circ$.

Sur ce même réseau (figure <21>) nous constatons une évolution des courbes de variation de largeur en fonction de l'orientation lorsque la température croît. Toutefois pour une orientation telle que $\theta = 55^\circ$ nous constatons que la largeur de raie reste constante et égale à 320 milligauss environ, largeur qui, comme nous le verrons plus loin, n'est pas exactement celle de la largeur intrinsèque de la raie : ΔB_0 que nous préciserons plus loin.

Pour une température donnée la courbe de variation de largeur présente, sur une période de π , deux minimums. Les valeurs des maximums sont dans un rapport 4. La loi de variation correspond donc bien à la relation :

$$\Delta B = \Delta B_0 \sim d_c^2$$

d_0 suivant une loi en $(1 - 3 \cos^2 \theta)$.

2) Variation de largeur de raie avec la température

Comme nous l'avons signalé précédemment pour l'orientation $\theta = 55^\circ$ la largeur de raie reste constante en fonction de la température.

Nous avons étudié les variations de largeur de raie pour les orientations correspondant à $\theta = 0$ et $\theta = 90^\circ$. Les courbes de variation de la largeur de raie représentées par la figure <22> traduisent une loi exponentielle. La largeur de raie décroît en effet lorsque la température augmente ce qui correspond à un accroissement de la fréquence d'échange ν_e .

$$\nu_e = \nu_0 \exp - \frac{J}{kT}$$

avec J : énergie d'activation de valeur expérimentale $J = 0,35$ eV.

Dans ce cas cette énergie est égale à celle qui intervient dans l'activation thermique de l'état triplet.

La loi de variation de largeur de raie correspond donc bien à la théorie de Chesnut résumée par la relation :

$$\Delta B - \Delta B_0 \sim \frac{1}{\nu_e}$$

Nous retrouvons donc bien expérimentalement la loi théorique globale énoncée par Chesnut dans le cas d'un échange fort :

$$2\sqrt{3} (\Delta B - \Delta B_0) = \frac{d_0^2}{\nu_e}$$

3) Observation d'un dédoublement de la raie d'absorption à haute température

Nous avons observé dans le cas du sel TCNQ-Potassium un intéressant phénomène de dédoublement de la raie d'absorption (figure <23>). Contrairement à une observation du même type faite par G. Berthet (28) sur un monocristal de D.P.P.H. à la température de $2,5^\circ\text{K}$, ce dédoublement a lieu à haute température (130°C).

Une explication satisfaisante peut en être donnée par l'existence dans la maille cristalline de deux motifs d'orientation légèrement

Figure 22 : TCNQ-Potassium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'inverse de la température pour diverses orientations du cristal dans le champ magnétique

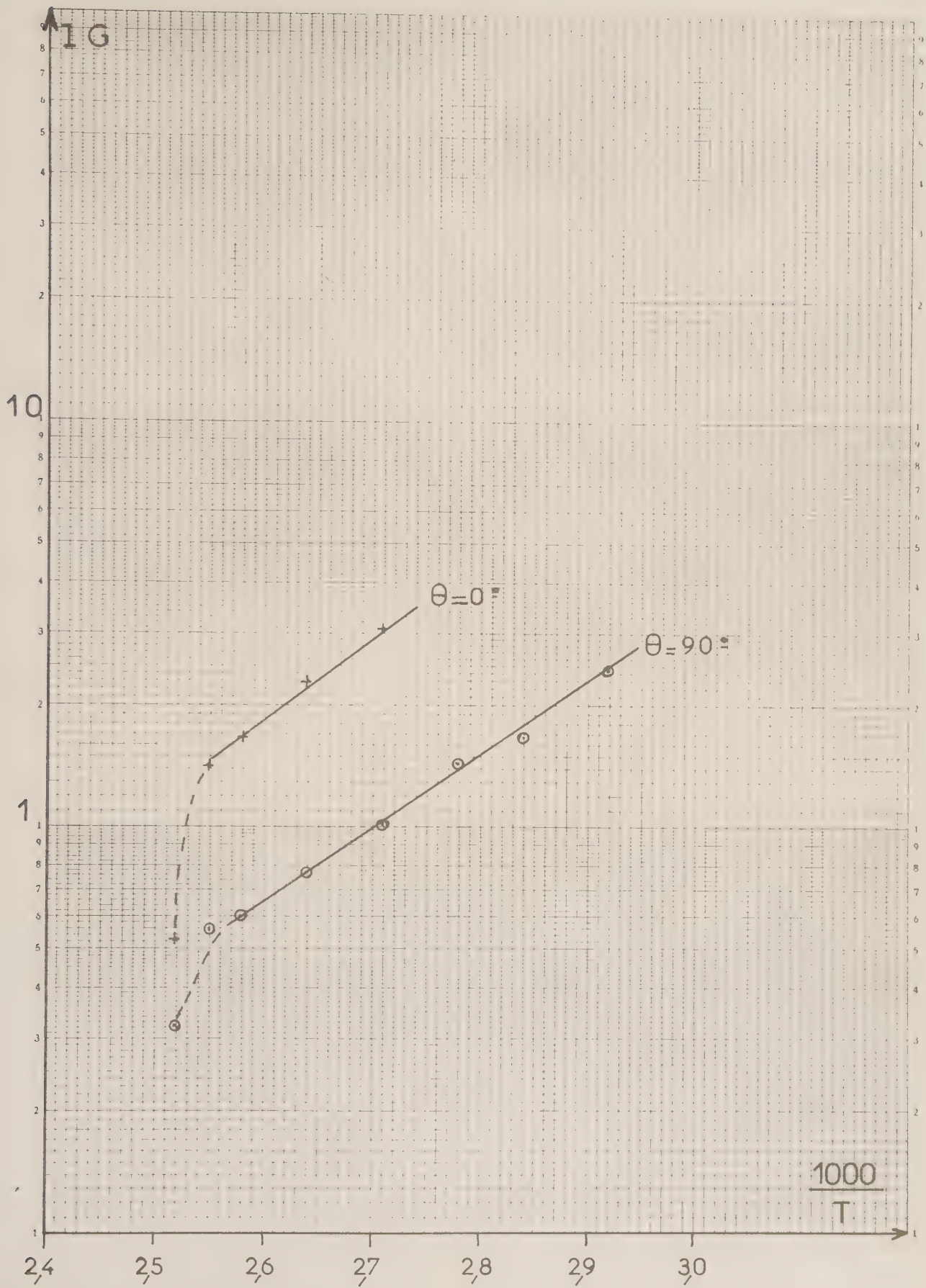
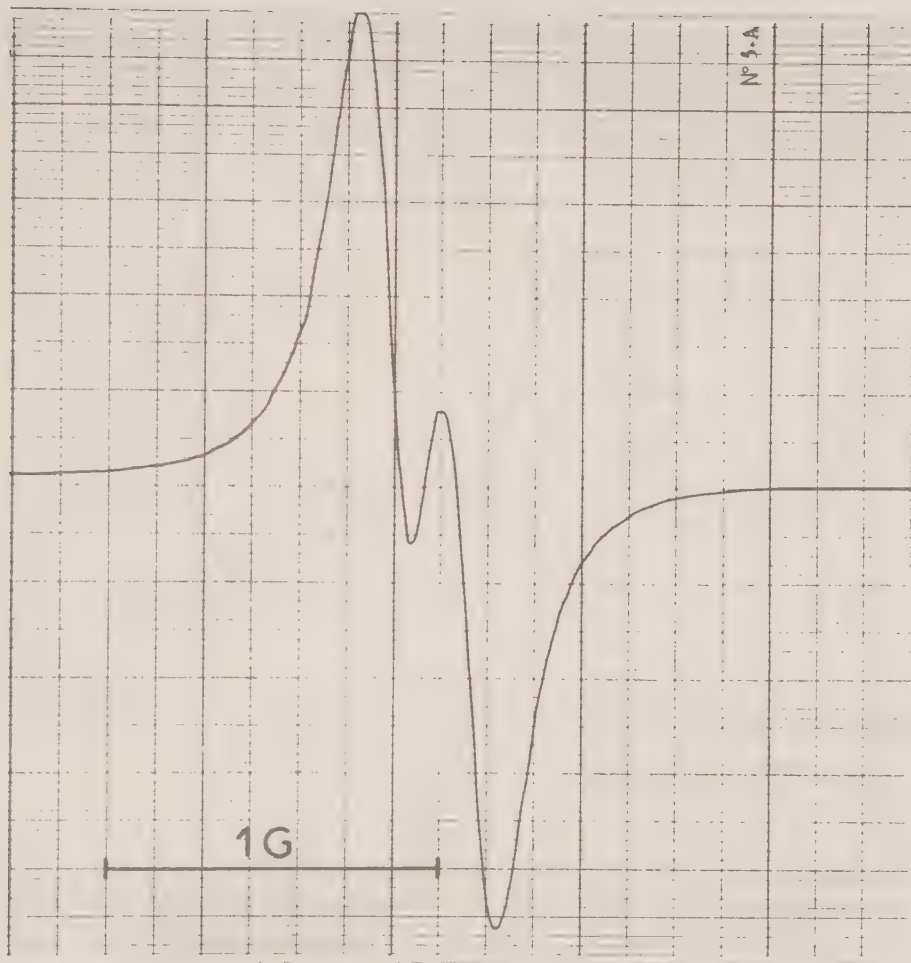


Figure 23 : TCNQ-Potassium

Observation d'un dédoublement de la raie de résonance
à 130°C pour une orientation du cristal telle que
 $(\vec{c}, \vec{B}_0) = 55^\circ$



différente. A la température ambiante, le spectre d'absorption est alors composé de deux raies de largeur différente, puisque l'anisotropie de largeur est importante ; autour de l'orientation $\theta = 55^\circ$ nous pouvons imaginer une évolution du spectre lors de la rotation du monocristal suivant le modèle de la figure (24 (a)). Pour $\theta = 55^\circ$ la largeur de la raie inhomogène est conditionnée par Δg (différence des valeurs de g des deux motifs considérés). Nous n'observons pas de dédoublement de la raie car la largeur de chaque raie homogène est supérieure à la séparation des raies. A haute température nous avons la même évolution du signal autour de l'orientation $\theta = 55^\circ$, mais à cette température la largeur de chacune des deux raies est suffisamment faible pour permettre la résolution de la raie inhomogène (figure (24)(b)).

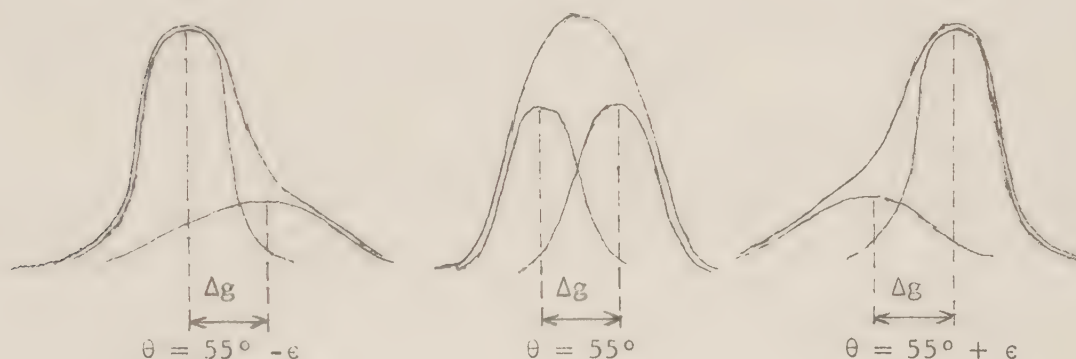


Figure 24 (a) : Analyse de l'évolution observée du signal autour de l'orientation $\theta = 55^\circ$ à la température ambiante

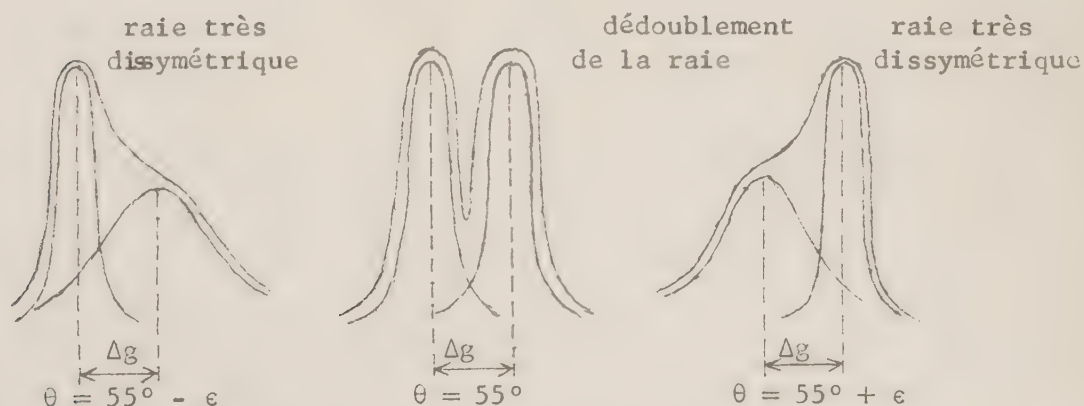


Figure 24 (b) : Analyse de l'évolution observée du signal autour de l'orientation $\theta = 55^\circ$ à haute température (130°C)

L'existence de deux motifs d'orientation différente nous permet également d'expliquer l'allure de la courbe de variation de largeur de raie en fonction de l'orientation obtenue à la température de 130°C (figure <21>). Cette courbe, comme dans le cas du sel TCNQ-Morpholinium, ne présente en effet qu'un seul minimum pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ sur une période de π . A cette température le Δg correspondant aux deux orientations même ordre que la largeur individuelle de chaque composante ce qui n'était pas le cas à plus basse température.

La valeur minimum de la largeur à 130°C est de 260 milligauss environ et donne une limite supérieure de la valeur intrinsèque de la largeur de raie ΔB_0 . L'existence d'une telle raie inhomogène avait été décelée lors de l'étude faite par H. Robert (3) sur le complexe de transfert de charge : chloranile-p-phénylène diamine et confirmée avec certitude par une étude faite à 35 000 MHz, fréquence permettant une meilleure résolution des raies ayant des g différents.

L'existence de deux motifs d'orientations différentes n'est pas une pure hypothèse : elle avait été signalée lors de l'étude cristallographique de ce composé.

4) Conclusion

Nous avons traité ici le cas d'un composé où l'échange de Markov est très fort puisque à aucune température nous n'observons de doublet résolu. L'originalité de notre travail a été de mettre en évidence une très grande anisotropie de largeur et d'analyser son évolution en fonction de la température.

La connaissance de la structure cristalline nous a permis d'expliquer complètement les phénomènes observés, et nous avons même pu mettre en évidence directement par R.P.E. l'existence de deux sous réseaux. Ceci justifie à posteriori l'hypothèse d'une telle situation, que nous avons du avancer dans le cas du sel TCNQ-Morpholinium et du complexe chloranile-paraphénylènediamine. Il est également très intéressant de

noter que l'anisotropie de largeur, à 130°C, du sel TCNQ-K est identique à celle observée à toute température pour le sel TCNQ-Morpholinium.

C - CAS DU SEL TCNQ-PYRIDINIUM

Une étude similaire a été entreprise sur le sel de pyridinium du TCNQ. La courbe de variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation à la température ordinaire représentée par la figure (25) présente deux minimums sur une période de π . Nous ne nous sommes pas attardés à une étude complète de la variation de largeur de raie en fonction de l'orientation d'une part à cause de la petite taille des monocristaux, d'autre part parce qu'une étude complète d'un composé d'un comportement analogue avait été faite (paragraphe B).

Le fait nouveau et donc intéressant est que la largeur de raie diminue lorsque la température décroît (figure (26)). Nous avons vu que pour ce composé l'intensité du signal paramagnétique augmente lorsque la température décroît ; la fréquence d'échange liée au nombre d'entités à l'état triplet augmente donc dans ces conditions suivant une loi de la forme :

$$v_e = v_0 \exp + \frac{J}{kT}$$

La courbe expérimentale montre que la largeur naturelle de la raie est assez rapidement atteinte lorsqu'on diminue la température.

Il semble donc que la largeur de raie du sel TCNQ-Pyridinium suive également la loi théorique globale énoncée par Chesnut :

$$2 \sqrt{3} (\Delta B - \Delta B_0) = \frac{d_0^2}{v_e}$$

D - CAS DU SEL CHLORANILE-POTASSIUM

Lorsque nous avons étudié la variation de l'intensité du signal de résonance en fonction de la température, nous avons constaté pour ce composé un comportement différent de celui des autres sels étudiés, en particulier l'existence déjà signalée par d'autres auteurs d'un phénomène

Figure 25 : TCNQ-Pyridinium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique à la température ambiante

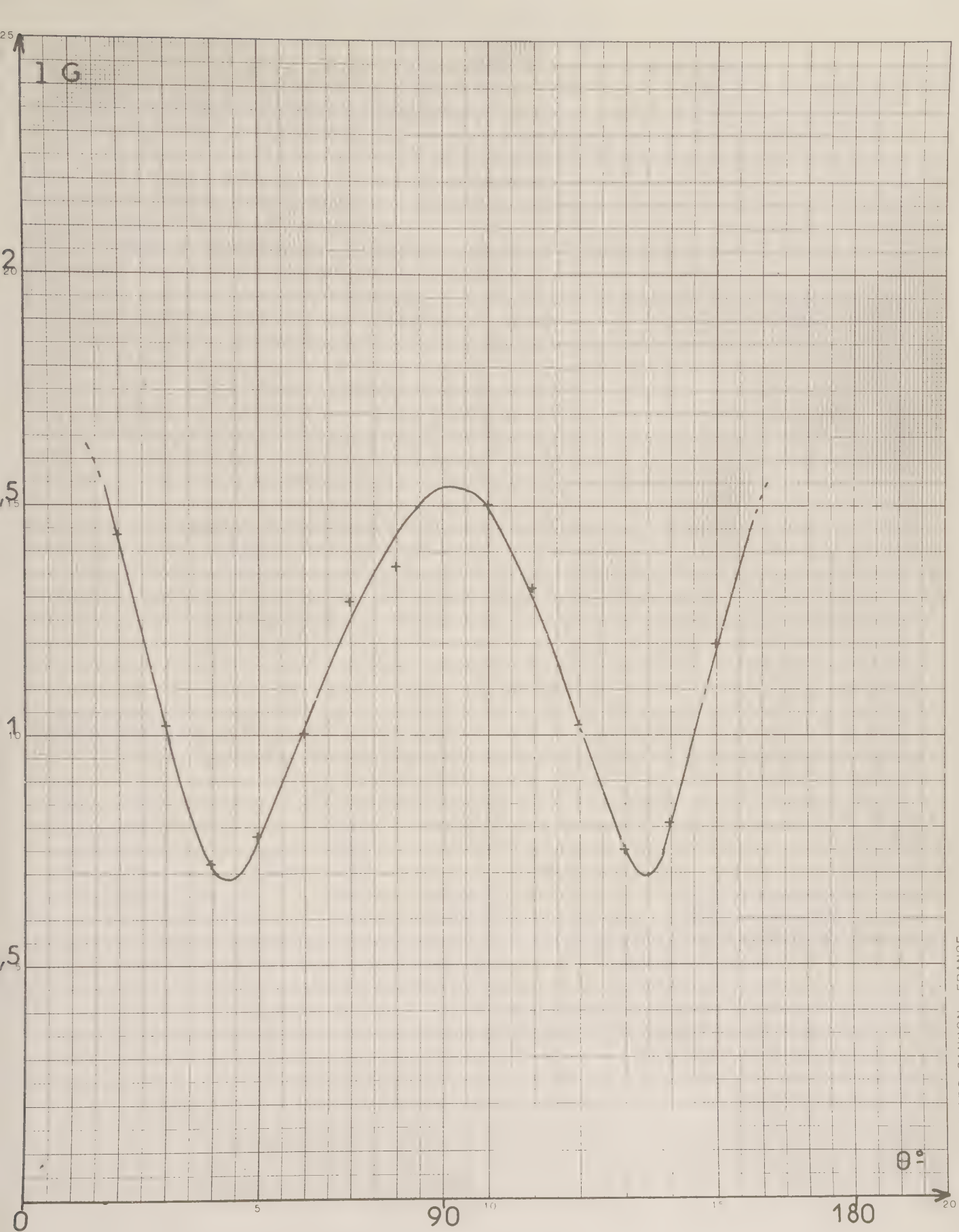
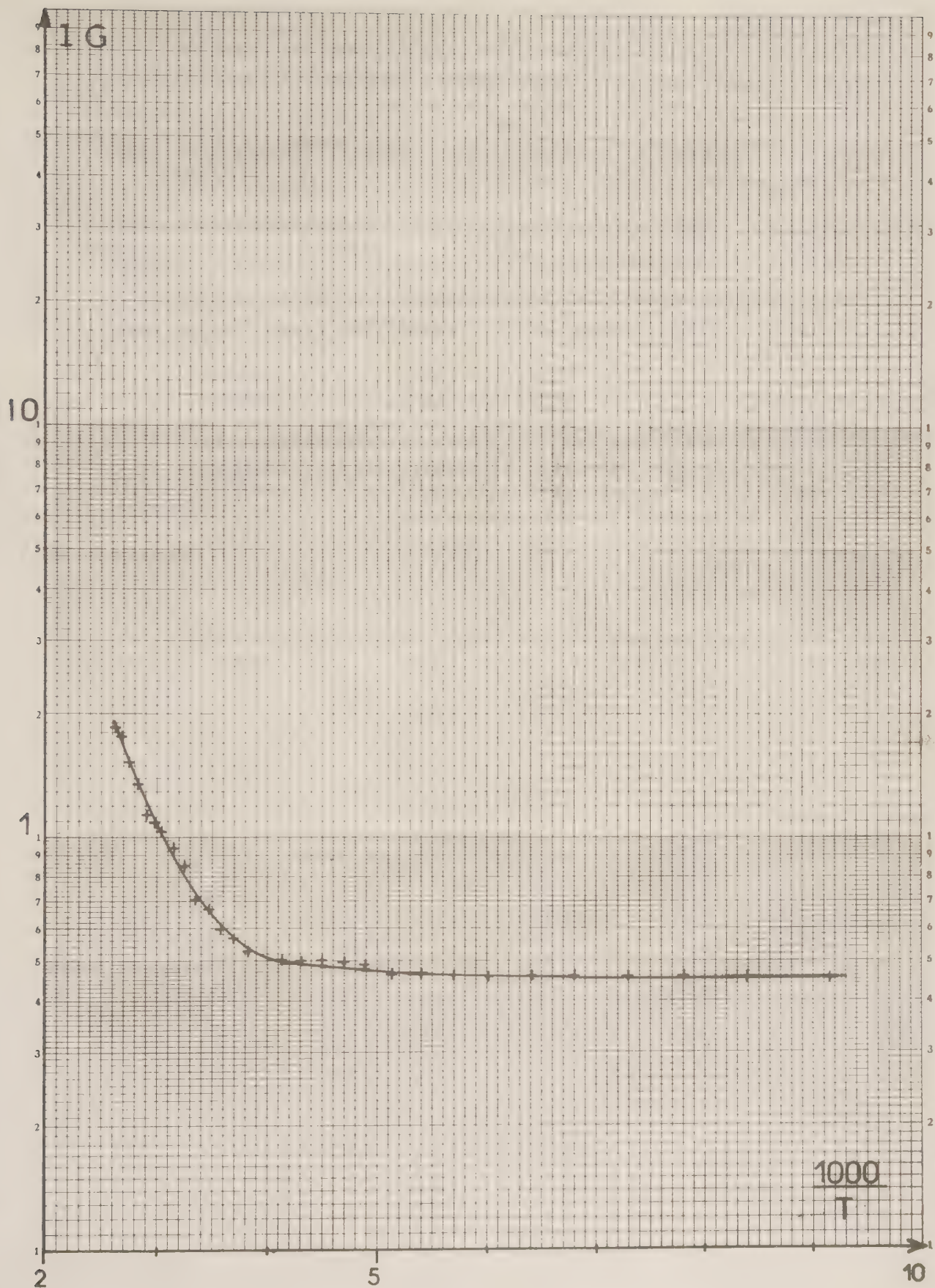


Figure 26 : TCNQ-Pyridinium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'inverse
de la température pour une orientation du cristal don-
nant un minimum de largeur



d'hystérésis (18). L'étude de la variation de la largeur de raie en fonction de la température (figure <27>) montre également l'existence d'un phénomène d'hystérésis dans le même domaine de températures. A plus basse température la variation de l'intensité du signal correspond à un état triplet accessible thermiquement, mais dans le domaine de température où apparait le phénomène d'hystérésis, la théorie de Chesnut et Coll... n'est certainement plus suffisante pour rendre compte des faits expérimentaux. Il est à noter qu'une étude expérimentale de la variation de largeur en fonction de l'orientation à température ambiante (figure <28>) donne des résultats différents de ceux obtenus avec les autres composés.

Nous retiendrons donc de cette étude que la théorie de Chesnut et coll..., si elle nous a permis des développements très intéressants n'est probablement pas suffisante pour rendre compte de tous les phénomènes.

Figure 27 : Chloranile-Potassium

Variation de la largeur de raie en fonction de la température pour une orientation du cristal donnant un minimum de largeur.

Les signes + notent les valeurs observées lors d'une décroissance de la température

Les signes 0 notent les valeurs observées lors d'une croissance de la température

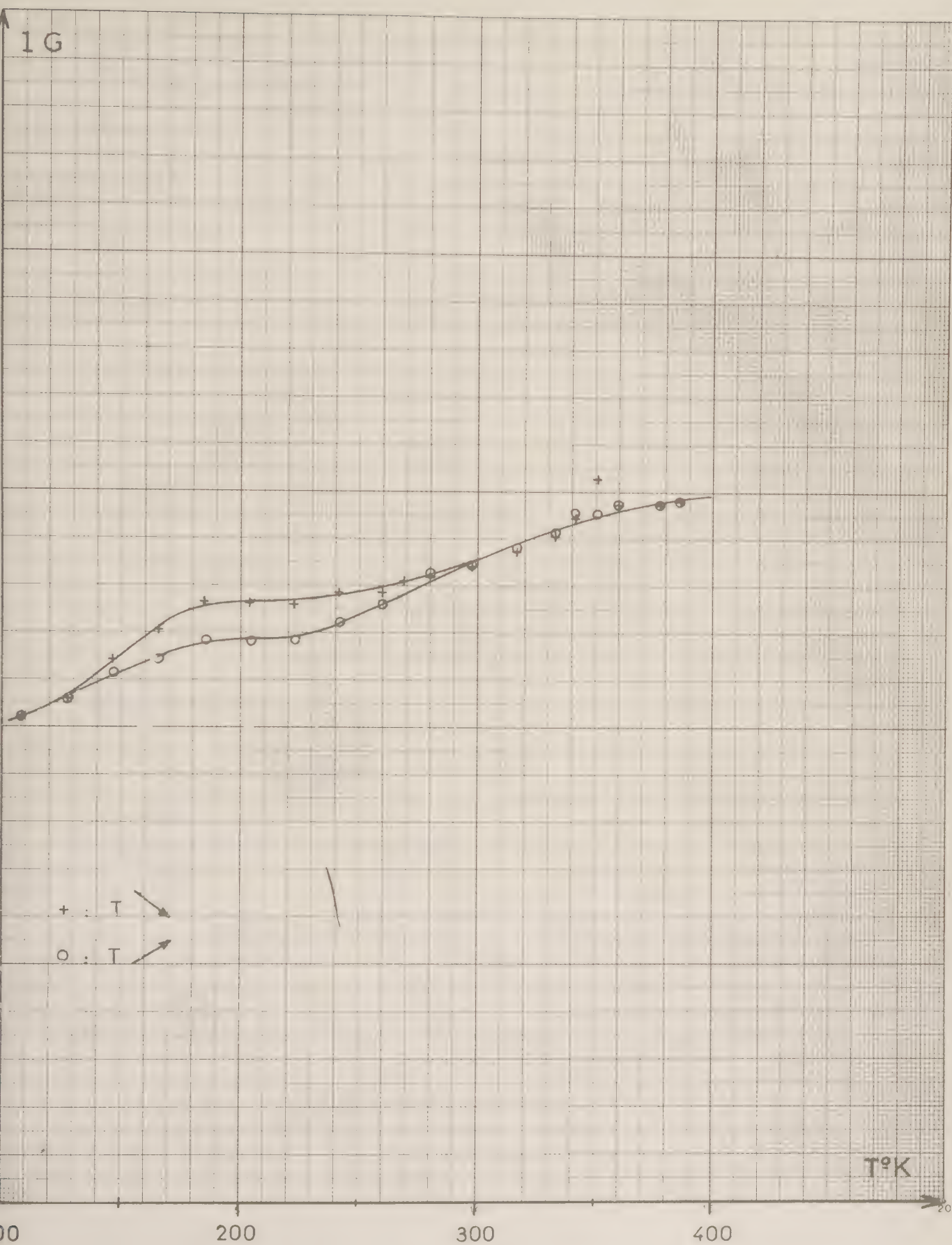
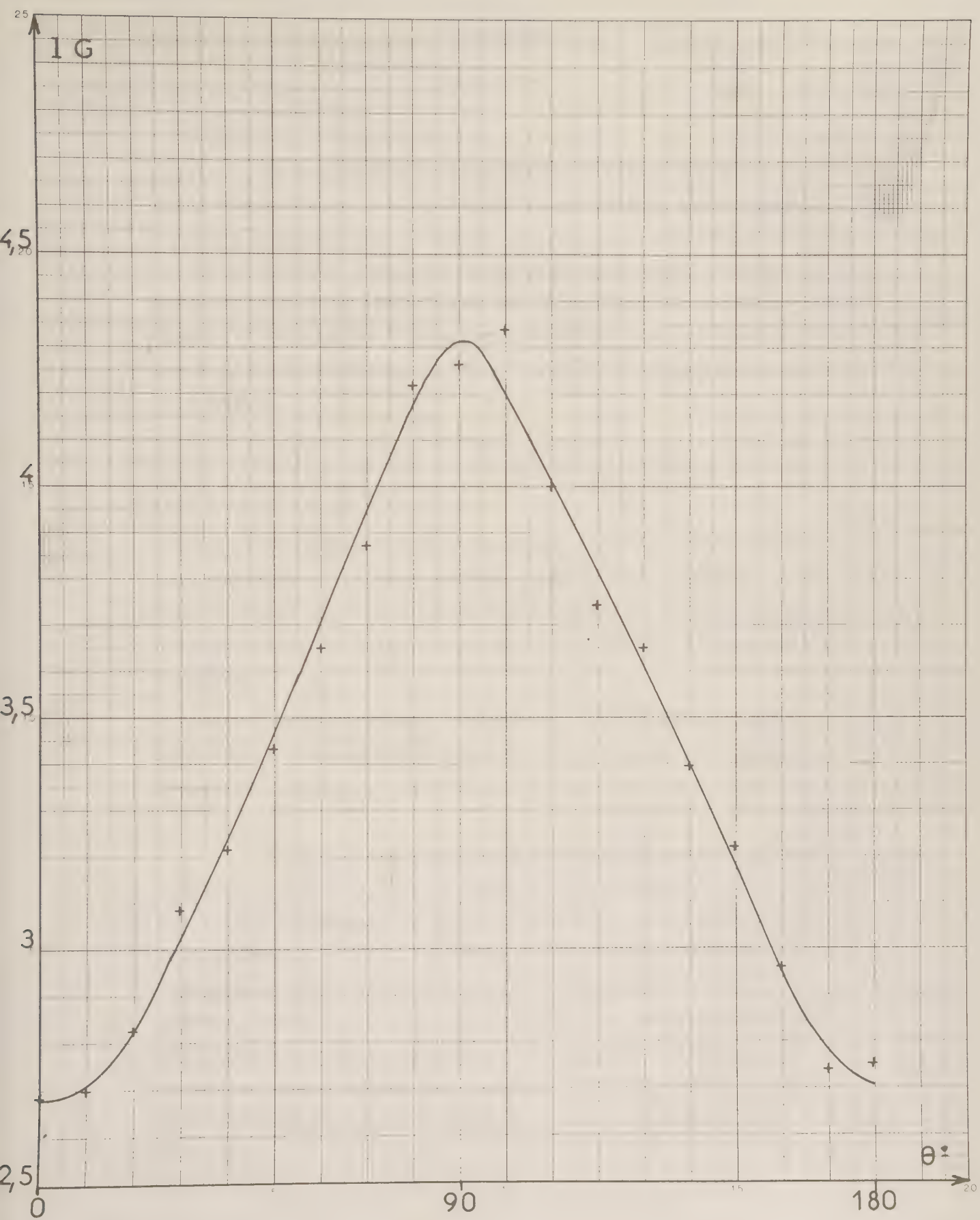


Figure 28 : Chloranile-Potassium

Variation de la largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique à la température ambiante



CONCLUSION

Le but de nos travaux était de faire, par résonance paramagnétique électronique, une synthèse des propriétés paramagnétiques de divers composés moléculaires. Chesnut et coll... avaient fait une prospection de ces propriétés dans un domaine d'échange moyen (échange du type de Markov). Les composés étudiés par eux présentent à basse température un spectre d'absorption à deux raies évoluant vers un spectre à une raie unique à haute température et c'est surtout de ce phénomène que leur théorie rend compte.

Nous avons essentiellement complété leurs travaux par l'étude de deux composés :

- L'un, TCNQ-Morpholinium, présentant, dans tout le domaine de température exploré, un échange faible, donne lieu à un spectre d'absorption constitué par un doublet dont les composantes présentent une séparation constante mais se rétrécissent individuellement lorsque la température augmente.
- L'autre, TCNQ-Potassium, présentant, dans tout le domaine de température exploré, un échange fort, donne lieu à un spectre d'absorption composé d'une raie unique se rétrécissant lorsque la température augmente.

Bien que des phénomènes nouveaux, apparaissant dans certains composés (existence, par exemple, d'un phénomène d'hystérésis dans le sel chloranile-potassium) ne puissent pas être interprétés au sein de la théorie de Chesnut et coll..., cette théorie reste largement valable et permet d'expliquer d'une façon satisfaisante la plupart de nos résultats expérimentaux. Dans le domaine d'échange faible, nous avons toutefois été amenés à compléter cette théorie par l'introduction d'un rétrécissement d'échange de type Gaussien qui apparaît dans des conditions où le processus de Markov est encore inobservable et agit sur chacune des composantes du doublet.

Nous avons d'autre part pu relier, de façon certaine, la fréquence caractéristique d'échange ν_e à la concentration en entités de spin 1 par l'étude faite sur le sel TCNQ-Pyridinium. Ce composé présentant un état triplet d'énergie inférieure à celle de l'état singulet, la fréquence d'échange ν_e doit augmenter lorsque la température diminue, ce qui est vérifié expérimentalement.

Les résultats obtenus sur les monocristaux montrent par ailleurs le grand intérêt d'une étude systématique de la largeur de raie en fonction de l'orientation pour diverses températures. L'hypothèse de l'existence dans ces composés de deux sous-réseaux cristallins permet de donner une interprétation de la variation de cette largeur en fonction de l'orientation ; la raie observée est inhomogène et sa largeur dépend des valeurs relatives de la largeur de chacune des deux composantes et de leur séparation. Des variations de largeur en fonction de l'orientation, à priori très différentes, peuvent ainsi être analysées dans le cadre d'une même théorie. Une étude similaire, conduite avec des fréquences d'irradiation plus élevées (35 000 MHz) nous permettrait de résoudre systématiquement les deux composantes et donc d'étudier leur largeur propre. Ce n'est qu'exceptionnellement, en spectroscopie à 10 000 MHz que cette résolution a été possible.

Dans ce domaine la R.P.E. nous permet donc d'avancer des hypothèses sur la structure cristalline des composés, hypothèses qui sont d'ailleurs confirmées dans certains cas par les données cristallographiques.

Nous avons donc pu, après de nombreuses recherches expérimentales, présenter une analyse d'ensemble assez complète des résultats. Nous avons, pour la première fois, sur ces composés moléculaires semi-conducteurs, exploité systématiquement l'existence en R.P.E. de fortes anisotropies et il serait intéressant de voir si elles peuvent être reliées à des anisotropies de conductivité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - R. S. MULLIKEN
J. Am. Chem. Soc. 74, 811, 1952
- (2) - R. S. MULLIKEN
J. Phys. Chem. 56, 801, 1952
- (3) - H. ROBERT
Thèse DI 45 Clermont-Fd, 1968
- (4) - M. DUGAY
Thèse 3ème cycle Clermont-Fd (à paraître)
- (5) - D. BIJL, H. KAINER and A.C. ROSE-INNES
J. Chem. Phys. 30, 765, 1959
- (6) - I. URSU
La Résonance paramagnétique électronique Dunod Paris 1968
- (7) - G. E. PAKE
Paramagnétique résonance Benjamin New-York 1962
- (8) - B. BLEANEY and K. W. STEVENS
Reports on Progress in Physics 16, 108, 1953
- (9) - A. ABRAGAM
Les principes du magnétisme nucléaire Presses universitaires de France 1961
- (10) - A. ABRAGAM and M. H.L. PRYCE
Proc. Roy. Soc. (London) A(205), 135, 1951
- (11) - J. H. VAN VLECK
Phys. Rev. 74, 1168, 1948
- (12) - P. W. ANDERSON
J. Phys. Soc. Japan 9, 31, 1954
- (13) - P. W. ANDERSON and P. R. WEISS
Rev. of Modern Phys. 25, 269, 1953
- (14) - D. B. CHESNUT and W. D. PHILLIPS
J. Chem. Phys. 35, 1002, 1961
- (15) - M. T. JONES and D. B. CHESNUT
J. Chem. Phys. 38, 1311, 1963

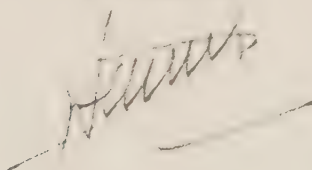
- (16) - D. S. ACKER and W. R. HERTLER
J. Chem. Soc. 84, 3370, 1962
- (17) - L. R. MELBY, R. J. HARDER, W. R. HERTLER, W. MAHLER, R. E. BENSON
and W. E. MOCHERL
J. Am. Chem. Soc. 84, 3374, 1962
- (18) - J. J. ANDRE, J. CLEMENTZ, R. JESSER et G. WEILL
C. R. Acad. Sc. Paris b 266, 1057, 1968
- (19) - G. R. ANDERSON and C.J. FRITCHIE
Society for Applied Spectroscopy Oct 111, 1963
- (20) - M. A. MARECHAL and H. M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys. 43, 497, 1965
- (21) - P. ACKERMANN
Thèse E 84 Clermont-Fd 1968
- (22) - B. BLEANEY
Proc. Phys. Soc. A63, 407, 1950
- (23) - R. H. SANDS
Phys. Rev. 99, 1222, 1955
- (24) - J. W. SEARL, R. C. SMITH, J. J. WYARD
Proc. Phys. Soc. (London) A74, 491, 1959
- (25) - P. ACKERMANN, J. P. FAUCHER, H. ROBERT
C. R. Acad. Sc; Paris 263, 272, 1966
- (26) - J. P. FAUCHER, H. ROBERT
C. R. Acad. Sc. Paris 267, 522, 1968
- (27) - D. D. THOMAS, A. W. MERKL, A. F. HILDEBRANDT and H. M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys. 40, 2588, 1964
- (28) - G. BERTHET
Thèse A 3001 n° 3873 Paris 1957

Série : DI

N° : 48

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)
Clermont-Fd, le 6 Juin 1969

Le Doyen, ,

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Saurel', written over a horizontal line.

J. SAUREL

